

电解精铜的制造

上海同益金属工业厂 編著

上海科学技术出版社

电解精铜的制造

上海同益金属工业厂 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是上海同益金属工业厂根据多年来生产电解精铜的经验
和各地派人到该厂学习时提出的要求编写而成的。内容从理
論到实际，着重介绍了电解精铜的生产工艺，包括电解槽的构
造，阴、阳极板的制造，电解液的配制、循环和净化，生产过程中
各种现象的分析和发生问题时的处理方法等；关于电解生产过程
中需要进行的各项化验分析方法，在第四章内也作了详尽的
介绍。

本书可供电解铜工厂的技术人员参考，也可作教材用。

电 解 精 铜 的 制 造

上海同益金属工业厂 編著

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总经销

*

开本 850×1168 1/32 印张 5 8/32 字数 140,000

1959年11月第1版 1959年11月第1次印刷

印数 1—1,500

统一书号: 15119 · 1358

定 价: (九) 0.58 元

序

在我国偉大的社会主义建設高潮中，随着各項工业的不断飞跃发展，党提出要大力发展銅、鋁工业，这是有着巨大的意义的。我国在过去是一个缺銅的国家，但是我国却有着极其丰富的銅矿资源，因此我們必須尽快地把它們开发出来，为祖国的建設服务。

从銅矿中提炼出来的銅，很大一部分必須经过电解精炼，制成精銅后，才能在工业上应用。我厂自从1950年建厂以来，专门生产电解精銅，当时主要用廢紫銅再生作为原料，近年来已逐步采用矿銅原料来代替再生銅。在这将近十年的生产实践中，我們遇到不少問題，也获得了不少經驗；同时，上海的电解銅厂曾經組織了一个专门小組，来研究和解决銅电解精炼的技术問題。把这些点滴經驗汇集起来，供大家在从事电解时的参考，是有一定价值的。

1958年下半年，广东、广西、浙江、福建、江西等五省派了大批學員，到我厂学习电解銅的生产技术、分析工作和电器的掌握；我厂在党支部的正确领导下，对这项任务十分重视，組織了一切技术力量，力求搞好这一培訓工作。技术人員和老师傅都以能完成这项培訓任务而感到光荣。在这个期間，我們整理出了一套技术资料，編写成培訓講义。为了使这份資料能供給更多的炼銅工作者参考，我們把它加以充实，編写成了本书。书內介紹的生产工艺，系目前一般的情况；而生产设备則以我厂采用的为主。由于時間仓促，又限于我們的水平，难免还有很多缺点和問題，希望讀者加以指正。

本书共分四章。第一章“电的一般原理”由林良威編写；第二章“简单电化学原理及銅电解理論”由裴潤編写；第三章“銅电解精炼的设备及工艺”，其中设备部分及冲天炉熔炼由董欣浩編写，工艺部分由錢璧人編写；第四章“生产中的化驗分析”由張耀祖編写；

全书是由裴潤整理的。

在本书編写过程中，蒙上海市有色金属工业公司技术科給予大力支持与审閱，本厂的很多同志以及一部分外省来的学员同志，参加了本书的繪图及抄写工作，在此一并致謝。

上海同鑑金属工业厂 1959年7月

目 录

引言	1
第一章 电的一般原理	5
一、电流、电压、电阻和欧姆定律	5
二、电路的连接——串联和并联	8
三、电流的效应	11
四、电功率和它的实用单位	12
第二章 简单电化学原理及铜电解理论	15
一、溶液	15
二、原子分子论、原子结构	18
三、电离作用	21
四、电解作用、法拉第定律	23
五、金属的溶解压、渗透压与电位	26
六、铜电解过程中电极的反应	29
七、电流密度与电流效率	31
八、极化与钝化	35
九、电解时杂质的行为	39
十、电解提铜——不溶解阳极的电解	42
十一、阴极沉淀物的构造	45
第三章 铜电解精炼的设备及工艺	47
一、铜电解精炼的生产过程	47
二、电解槽的构造和电极的连接法	50
三、阳极板	57
四、始极片	64
五、电解液	73
六、电解生产	79
七、电解液的温度、流速及循环系统	85

八、电解液的净化与处理	95
九、阴极表面粒子问题的研究	102
十、阳极泥的整理与保存	107
十一、操作规程及技术资料	108
第四章 生产中的化验分析	127
一、分析的目的与要求	127
二、电解铜的分析	127
三、阳极铜的分析	138
四、电解液的分析	150
五、其他杂项分析	157

引言

銅是一种很重要的有色金属,在祖国偉大的社会主义建設中,它起着巨大的作用。如国防工业、电机工业、电气設備、机械制造等方面,每年需要耗用大量的銅及銅基合金。因此,銅冶炼工业是一项迫切需要和必須大量发展的工业。

火炼銅的杂质及其影响 由銅矿經火法熔炼所得到的火炼銅,含銅量可以达到 99.5% 左右,其余 0.5% 左右为杂质。在这些杂质中,有一些是火法所不能除去的,主要是貴金属,包括金、銀、鉑、銻、鉍等;也有一些是除去不淨而遺留下来的,如砷、銻、鎳、鉄、鋅、錫、鉛、铋等;还包括非金属的硫、磷、硒、碲等。由于有这些杂质的存在,火炼銅在很多工业中就不能应用。

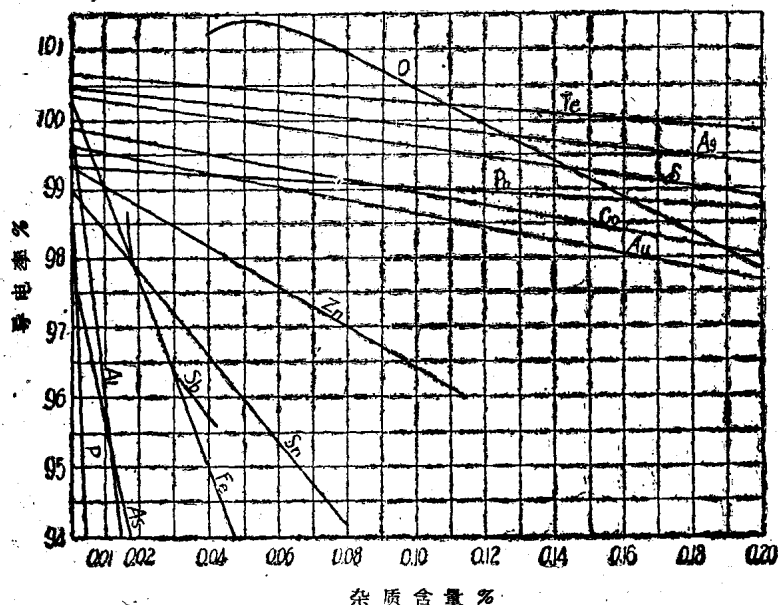


图 1 銅内杂质对导电率的影响

銅的最大用途是制造导电設備，这是由它的导电能力决定的。在一般金属元素中，除銀以外，当推銅的导电能力最高；也就是說，它的电阻系数最低（电阻系数越小，导电能力就越高，制成导綫后，在送电过程中电能的損耗也越小）。但是，銅的导电能力和它所含杂质的种类及数量有很大关系，杂质越多，导电能力越差。我們往往用导电率来表示銅材的导电能力。所謂导电率，是在20℃时，將銅材的导电能力与标准純銅作比較，将标准作为100%。如果銅中含有万分之五的磷，导电率将降低20%以上；其他如微量的砷、銻、鉍、鋁等，对銅的导电率也有很大影响。图1表明了杂质对銅导电率的影响。

电解法制造精銅 上述原因促使发展了制造較高純度精銅的工业，即用电解法来制造阴极精銅。电解法至今仍然是采用得最普遍和最有效的一种制造精銅的方法。阴极精銅（或称电解銅）的純度，含銅量可以达到99.95%以上，能适应电气工业的需要。据統計，目前世界銅总产量中85~90%是經過电解法精炼的。

电解法精炼銅不但能得到高純度的銅，而且粗銅中所含的貴金属和稀有金属都可以从电解銅的阳极泥中回收。从阳极泥中每年回收的金和銀的数字是相当可观的；稀有的硒和碲，几乎全部是从阳极泥中回收来的。最近已能回收其中的銻、鉍、鉍等金属，因此銅电解精炼也就有了它另一方面的重大意义。往往单是回收的金与銀的价值，就可以抵上生产过程中的全部費用，甚至有余。

电解銅工业的历史 用电解来精炼銅的方法，是由俄国科学家雅科皮（Якоби）院士提出的，他在1837年研究了銅电镀的原理后，发明了电鑄的实际应用方法。1847年，列赫津貝爾斯基（Лейхтенбергский）在彼得堡建立了第一座电镀工厂，为依沙基也夫（Исаакиев）教堂制造浮彫。同年，德国的罗欽堡（von Leuchtenberg）也提出了銅电解精炼的概念。1865年，英国的爱尔京頓（Elkington）提出了复联电解的方法，并于1869年在华尔斯（Pembrey, Wales）建立了第一座銅电解精炼工厂。至于串联电解法，是在1886年，由美国的海頓（Hayden）所提出的。

在我国，由于帝国主义的摧殘，銅电解精炼工业的建立很晚。

第二次世界大战前，上海仅建立南昶与开元两家实验性生产规模的铜电解精炼工厂，但开工不久，即因“八一三”日本帝国主义侵入上海，而毁于战争。抗日战争期间，日本帝国主义者在我国也曾设立小规模电解铜工厂，抗战结束后，即处于瘫痪状态。直到全国解放以后，铜电解精炼工业才得到迅速的成长与发展。

铜的分类 我国的铜的规格和分类，是根据苏联标准的分类来订立的，一共分为五种（表1）；而由电解法制得的阴极铜，须符合 M0 及 M1 号的规定；对表面情况的要求，除吊耳及穿钉部分外，表面需洁净，充分洗掉电解液，并不得有显著的暗绿色结晶硫酸铜附着物（由于空气中氧气影响与湿气作用，使阴极铜表面氧

表 1 铜的分类

品 号	M0	M1	M2	M3	M4
含铜不少于%	99.95	99.90	99.70	99.5	99.0
杂质含量不大于%	Bi	0.002	0.002	0.002	0.005
	Sb	0.002	0.002	0.005	0.05
	As	0.002	0.002	0.01	0.05
	Fe	0.005	0.005	0.05	0.05
	Ni	0.002	0.002	0.2	0.2
	Pb	0.005	0.005	0.01	0.05
	Sn	0.002	0.002	0.05	0.05
	S	0.005	0.005	0.01	0.01
	O	0.02	0.03	0.1	0.1
	Zn	0.005	0.005	—	—
杂质总计不大于%	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0
用 途	导电器材及高纯度合金	导电器材，压延品及不含锡的高级青铜	高级半成品（导电器材除外）及须受压力加工的铜基合金	普通品质的压延品，铜基合金，与其他铸造合金	铸造青铜及各种不重要合金

化而生一层暗綠色的不在此例)。

銅的性質 銅的一般物理、化学性能見表 2。

表 2 銅(Cu)的物理、化学性能

項 目	数 据	項 目	数 据
原 子 序 数	29	比 热(100°C 时)	0.09422
原 子 量	63.54	比 重(20°C 时)	8.92
熔 点(°C)	1083	抗張强度(压延品)	47 公斤/毫米 ²
沸 点(°C)	2310	抗張强度(韌 性)	20~30 公斤/毫米 ²
熔 解 热(卡)	43.3	硬 度 (莫氏)	3.7
綫 膨 脹 系 数	1.7×10^{-5}	延 伸 率 (韌性)	40%
导 热 率 *	736	导 电 率 *	931

* 以銀之导热率及导电率作为 1000 計。

銅在熔化后,能吸收二氧化硫、氫及小量的二氧化碳,这些气体在液銅中的溶解度,随着溫度上升而增加;当金属凝固时,又将吸收的气体析出。

銅在加热超过 180°C 时发生氧化,生成黑色的氧化銅(CuO)。常溫时銅基本上不起变化,但在潮湿空气內会生成青綠色硷式碳酸銅[Cu₂(OH)₂CO₃]。

銅能溶解于王水、硝酸、氰化物溶液、氯化鉄溶液及硫酸高鉄溶液內;在硫酸、盐酸、亚硫酸及氨溶液內,只有当存在氧化剂时,才能溶解;但能溶解于热濃硫酸中。

电解精銅的用途 电解精銅除了大量用于电器工业及制造导电設備外,也用来制造高級銅合金,在化学工业上也用于制造化学純的銅盐。

第一章 电的一般原理

一、 电流、电压、电阻和欧姆定律

在銅电解精炼的生产过程中,直流电是必不可少的动力来源,在阴极与阳极所发生的化学反应,都是借电流的通过而发生的。因此,要了解电解的过程,首先应了解及掌握电的一些基本原理。

电 流

我們在研究物質的結構时知道:一切物質都是由分子組成的,而不同的分子是由不同种类及数量的原子所构成。每一个原子都由1个原子核和若干个电子組成。氫的原子只有1个电子环繞它的原子核,而銅的原子有29个电子环繞在它的原子核周圍。

电子带負电,原子核带正电。平时,原子核所带的正电荷和它周圍的电子群所带的負电荷数量上完全相等,所以显不出电的性能来。当一种物体,它的原子失去了电子,負电荷减少,就带阳电;相反的,如果吸收了电子,負电加多,就带阴电。

如果我們把带阳电的物質和带阴电的物質利用一种导电体連接起来,則負极上多余的电子就会流向缺少电子的正极。这种沿着导体移动的电子群,称为电流。

电量和电量的单位 带电物体所带电荷的大小,称为电量。衡量电量的单位是庫侖。一个庫侖的电量,如通过硝酸銀溶液时,在阴极上能析出0.001118克的銀。

电流强度和电流强度的单位 衡量电流通过的数值,称为电流强度,也就是在单位時間內通过导体截面的电量。

通常用的电流强度单位是安培;就是当每秒鐘內通过导体截面积的电量等于一庫侖时,导体內的电流强度为一安培。用公式来表示就得到:

电量(庫侖) = 电流强度(安培) × 時間(秒)

或 安培 = 庫侖/秒

測量电流强度(簡称电流)用的仪表叫做安培表, 应该串联地接在电路內。

电流流动的方向 根据上面电子的学說, 电子流的方向是由負极流向正极的, 但在习惯上和实用上, 我們規定电流的方向是由正到負的。

电 压

带有正电荷的物体, 往往有收回失去的电子的要求; 失去电子越多, 这个要求也越大。我們把这个要求收回电子的力量, 称为电动势。电路在接通以后会有电流通过, 就是由于这个电动势的作用。电动势的大小, 也称为电压。为了使电路中的电流能繼續不断地流动, 我們需要有一种能量, 以克服在該段电路中的阻力; 这种能量也就是电压。

电压的单位是伏特, 測量电压的仪表叫做伏特表。

源源不断形成电压, 以供应电流需要的部分, 我們称为电源, 例如发电机、干电池、蓄电池等。这些电源的电压, 随着外电路情况的不同而改变。如电解銅厂的直流发电机的电压, 随着使用电流及电解槽情况的不同而有些变动, 就是这个道理。

电 阻

导体在傳导电流时, 对电流的流通产生一定的阻力, 这种阻力, 称为导体的电阻。

电阻的单位是欧姆, 即当导体两端有一个伏特的电压, 而通过的电流正好为一安培时, 这个导体的电阻为一欧姆。

电阻与导体的长度成正比, 而和截面积成反比, 并且和組成导体的材料有关。用公式来表示:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

式中 R——电阻;

L ——导体长度;

S ——导体截面积;

ρ ①——该导电材料的电阻系数。

电阻也与导体的温度有关,一般金属在温度增高时,电阻也增加;但是电解质溶液当温度升高时,电阻反而减小。

导体与导体间的接触点,对电阻的大小也有关系,接触愈紧密,则电阻愈小。电解铜厂的槽面清洁、检查接触点等工作,都是为了减少电阻损耗。

欧 姆 定 律

电流、电压和电阻三者的关系,可以用欧姆定律来说明:当电流通过导体时,电流强度和导体两端的电压成正比,而和导体的电阻成反比。这条定律可以用下列公式表示:

$$\text{电流} = \frac{\text{电压}}{\text{电阻}}$$

在一般应用及计算时,我们往往用符号来代表不同的名称(表3),因此上式可以写成:

$$I = \frac{U}{R}$$

亦即

$$U = IR$$

或

$$R = \frac{U}{I}$$

表 3 电 工 符 号

项 目	符 号	实用单位	单位符号
电 量	Q	库 仑	C
电流强度	I	安 培	A
电 压	U	伏 特	V
电 阻	R	欧 姆	Ω

从上面公式可以算出,当电流为1安培,电阻为1欧姆时,导体两端的电压为:

$$U = IR = 1 \times 1 = 1 \text{ 伏特}$$

① P ——音罗,

二、电路的连接——串联和并联

电 路

当电源的阴阳极与外界的导体相连接后，电流便能从导体内流过，它所经过的路程，称为电路。当电路接通时，电流便能畅通的流过，称为闭合电路。如果将电路某一点割断，使电流中断，称为断路。

为了表示电路连接状况，我们往往画出电路图。在电路图中，有统一的符号来代表各个组成部分，可参看图 2。

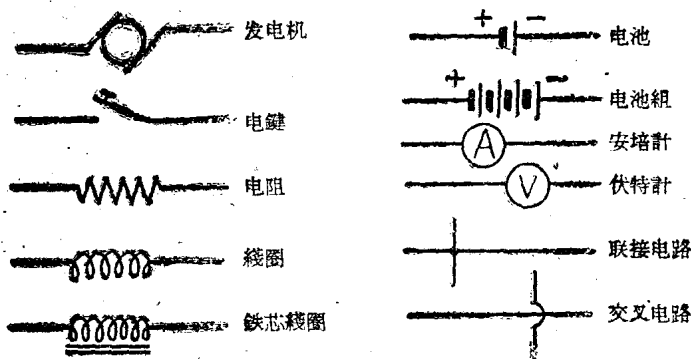


图 2 电路组成部分的符号

串联电路 在电路中，各个电阻首尾相连，排列成串，称做串联电路。

在串联电路中，电流通过各个分电阻时，自首至尾，只有一个通道 因此，它的总电流就等于通过各个电阻的分电流。

串联电路的总电阻，等于各个分电阻的和。如以 R 代表总电阻， r_1 、 r_2 ……代表各个分电阻，则

$$R = r_1 + r_2 + r_3 + \dots$$

串联电路的总电压，等于各段分电压的和。

即
$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots$$

式中 U 为总电压； U_1 、 U_2 ……为各个分电压。

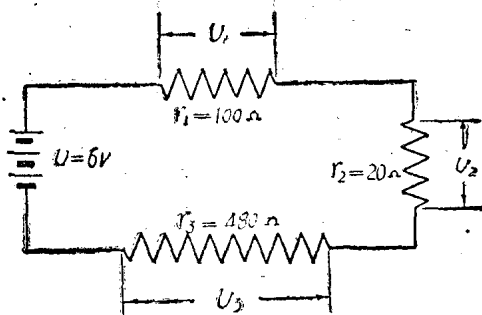


图 3 串联电路

例如图 3 中有 6 伏特的电源，串联连接 3 个不等值的电阻； r_1 为 100 欧姆， r_2 为 20 欧姆， r_3 为 480 欧姆。

总电阻 $R = r_1 + r_2 + r_3 = 100 + 20 + 480 = 600$ 欧姆

已知总电压为 6 伏特，根据欧姆定律，计算电流得：

$$\text{总电流 } I = \frac{U}{R} = \frac{6}{600} = 0.01 \text{ 安培}$$

则 分电压 $U_1 = I \cdot r_1 = 0.01 \times 100 = 1$ 伏特

$$U_2 = I \cdot r_2 = 0.01 \times 20 = 0.2 \text{ 伏特}$$

$$U_3 = I \cdot r_3 = 0.01 \times 480 = 4.8 \text{ 伏特}$$

$$U_1 + U_2 + U_3 = 1 + 0.2 + 4.8 = 6 \text{ 伏特}$$

所以 $U = U_1 + U_2 + U_3$ ，即总电压等于各段分电压之和。

当串联电路中有一段分电阻短路时（即电阻两端的导体相接触，电流从接触点流过，不再流经电阻），它的总电阻即减小，通过的电流则相应的增大。对有大量电阻的电路来说，如果只有少数电阻短路则影响尚不大；但在操作时应记住，这个电路有了变动，必须加以纠正。

倘若串联电路中某一点断开时，电路变成断路，则电路里的电流通不过去，成为零值。

倘串联电路连接不妥时，它的总电阻将会增加，通过的电流即相应的减少，这些都是应该搞清楚的。

并联电路 在电路中，如果各个电阻的首与首，尾与尾相连接在一起的，称做并联电路。

并联电路的总电压,等于各个电阻两端的分电压,但它的总电流等于通过各个电阻的分电流的和。如以 I 表示总电流,以 i_1 、 i_2 、 i_3 ……代表各个分电流,则

$$I = i_1 + i_2 + i_3 + \dots$$

而电路的总电阻的倒数,等于各个分电阻的倒数的和;

即
$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots$$

例如图 4,有 3 个电阻 r_1 、 r_2 及 r_3 ,并联在电压为 U 的电源上,它的总电流为 I ,分别以 i_1 、 i_2 、 i_3 通过这 3 个电阻。因此

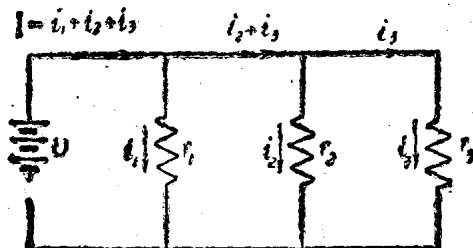


图 4 并联电路

$$\text{总电流 } I = i_1 + i_2 + i_3$$

$$\text{根据欧姆定律 } I = \frac{U}{R}$$

$$i_1 = \frac{U}{r_1}; i_2 = \frac{U}{r_2}; i_3 = \frac{U}{r_3}$$

$$\text{则 } I = \frac{U}{r_1} + \frac{U}{r_2} + \frac{U}{r_3} = U \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right)$$

$$\therefore I = \frac{U}{R} = U \cdot \frac{1}{R}$$

$$\therefore \frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}$$

倘若仍以 $r_1 = 100\Omega$; $r_2 = 20\Omega$; $r_3 = 480\Omega$;

$$\text{则 } \frac{1}{R} = \frac{1}{100} + \frac{1}{20} + \frac{1}{480} = 0.01 + 0.05 + 0.002 = 0.062$$