

铜电解精炼及阳极泥处理

侯慧芬 編著

上海科学技术出版社

銅电解精炼及阳极泥处理

侯慧芬 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书全面地阐述了铜电解精炼的理論和生产实践,以及从阳极泥中回收貴金属的方法,包括銅电解精炼的理論基础、銅电解精炼車間的主要設備及其布置、銅电解精炼的实践、电解液的淨化及阳极泥处理等。本书的特点是理論問題解釋詳細,对各种生产条件优缺点的分析很深入,并且搜集了不少具体資料,在生产上很有参考价值。

本书可供有色金属冶炼方面的技術人員参考,亦可作为工人培訓教材。

本书第六章由陈世瑄編写,其余各章由侯慧芬編写。

銅电解精炼及阳极泥处理

侯慧芬編著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

开本 850×1168 1/32 印張 6 8/32 字数 163,000

1961年1月第1版 1961年12月第2次印刷

印数 3,501—4,500

統一書号: 15119·1558

定 价: (十二) 0.88 元

序 言

本书的主要内容是叙述銅电解精炼和阳极泥处理的操作經驗,并适当地結合一些理論。书中着重分析电解液中杂质的行为、电流密度、电流效率、电解銅质量,并对阳极泥中提取金、銀、硒、碲流程的选择和銅电解精炼过程新技术及发展方向等作了詳細的探討,讀者可根据具体情况作为参考。

由于作者接触銅电解精炼生产的时间不长,懂得的东西很少,因此对于許多技术关键問題的看法和分析可能不够全面,作者誠·恳地希望得到冶金工作者和电化工作者的批評和指教。

本书在編写过程中,得到领导的鼓励和支持,并蒙白达之、齐甸农、張植正諸同志协助收集資料及抄写整理,作者特此致謝。

侯慧芬

目 录

序 言

第一章 概論	1
第一节 銅的性质、用途及其化合物	1
第二节 銅电解精炼的特性及生产流程	3
第二章 銅电解精炼的理論基础	5
第一节 銅电解过程的基本反应	5
第二节 銅电解过程中各种杂质的行为	9
第三节 电解液成分的变化及其調整	24
第四节 銅电解精炼时的阳极溶解及阴极沉积	26
第三章 銅电解精炼車間的主要設備及其布置	34
第一节 电解槽的构造及尺寸	35
第二节 銅电解槽中的电极	41
第三节 电解車間的設備布置	44
第四节 串联系統与复联系統的比較	52
第四章 銅电解精炼的实践	56
第一节 阴极片的制造	56
第二节 电解銅的生产	60
第三节 产量、质量及技术操作条件控制	65
第四节 电能的单位消耗	83
第五节 銅电解精炼中漏电損失的測量	97
第五章 銅电解液的淨化	101
第一节 銅电解液淨化的一般概念	101
第二节 銅电解液的偏析过程	104
第三节 胆矾的生产	107
第四节 电解脫銅及砷、銻的去除	116
第五节 在淨液过程中硫酸鎳的回收	124

第六节 现代的各种净液流程及其分析比较	136
第六章 阳极泥及其处理	140
第一节 阳极泥的特征	140
第二节 处理阳极泥的方法概述	141
第三节 阳极泥的脱铜	143
第四节 阳极泥中硒、碲的除去	146
第五节 阳极泥熔炼得金银合金	150
第六节 多列金属中贵金属的分离	152
第七节 硒、碲的制取	162
第八节 一些现代铜精炼工厂处理阳极泥的流程	166
第七章 铜电解精炼过程的物料平衡和主要技术经济指标	171
第八章 铜电解精炼过程的新技术及其发展方向	177
第一节 在一价铜盐溶液中进行铜的电解精炼	177
第二节 铜电解精炼过程的强化	180
附表	186
参考文献	192

第一章 金属及合金的晶体结构

1-1 填空

(1) 体心立方结构最密排的晶向族为 $\{111\}$ 。

(2) 面心立方结构最密排的晶面族为 $\{111\}$ 。

(3) 密排六方结构最密排的晶向族为 $\{11\bar{2}\}$ 。

(4) 属于立方晶系的空间点阵有 简单立方 、 体心立方 、 面心立方 三种。

(5) 晶体中共有 14 种空间点阵，金刚石的晶体结构属于 面心立方 空间点阵，每个晶胞中的原子数为 8 。

(6) 对于立方晶系，晶面间距的计算公式为 $\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ 。

(7) 常见的密排六方金属中，轴比 (c/a) 接近于 1.633 的金属是 Mg 、 Zn 、 Co 、 Ni_2S 。

(8) $\{110\}$ 晶面族包括 $\{110\}$ 、 $\{1\bar{1}0\}$ 、 $\{011\}$ 、 $\{0\bar{1}1\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{10\bar{1}\}$ 等晶面。

(9) $\{h_1 k_1 l_1\}$ 和 $\{h_2 k_2 l_2\}$ 两晶面的晶带轴指数 $(u v w)$ 为 $u = k_1 l_2 - k_2 l_1$ ， $v = l_1 h_2 - l_2 h_1$ ， $w = h_1 k_2 - h_2 k_1$ 。

(10) (110) 和 $(1\bar{1}0)$ 晶面的交线是 $[100]$ ，包含有 (112) 和 $(1\bar{1}2)$ 晶向的晶面是 $\{110\}$ 。

(11) 面心立方、体心立方、密排六方晶胞的致密度分别为 0.74 、 0.68 、 0.74 。

(12) 每个体心立方晶胞中的原子数为 2 ，其配位数为 8 ；每个面心立方晶胞中的原子数为 4 ，其配位数为 12 。

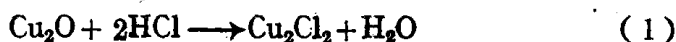
(13) 在一定条件下，铜和铁素体的点阵常数分别为 a_{Cu} 和 a_{Fe} 。

还是国防工业的重要材料之一。少量的铜以金属或化合物的形态应用于化学工业及农业中。

铜的化合物：铜的化合物很多，矿石中的铜，除自然铜外，其他都是以铜的化合物形态存在，这里只谈与电解精炼有关的化合物。

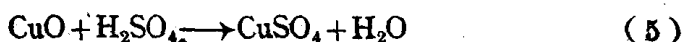
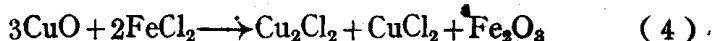
氧化亚铜(Cu_2O)：纯净的氧化亚铜含铜 88.81%。天然的呈赤铜矿产出。其熔点为 1235°C 。在 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 之间不断加热，可使氧化亚铜变为氧化铜；若加热至 1069°C 以上，氧化铜又会分解为氧化亚铜及氧；若继续加热至 2208°C ，氧化亚铜则完全分解而析出金属铜，并有氧放出。

氧化亚铜不溶于水，而按下列方程式溶于盐酸、硫酸、硫酸铁等的水溶液中：



氧化铜(CuO)：纯净的氧化铜含铜 79.8%。天然的呈黑铜矿产出。在空气中氧化亚铜加热至 1000°C 以下变为氧化铜，金属铜粉在空气中加热即被氧化变为氧化铜。

氧化铜为黑色无光泽的物质，可成等轴结晶。氧化铜不溶于水，但溶于稀硫酸、硫酸铁等溶液中，它们的反应方程式表示如下：



硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：俗称胆矾。自然界中有天然的硫酸铜产出，人造的硫酸铜则由氧化铜溶解于稀硫酸中制得。纯净的硫酸铜结晶呈天蓝色，属三斜晶系；若长久暴露于空气中即逐渐风化而分解；若加热干燥即逐步失去其结晶水而变成白色无水的硫酸铜。

胆矾可溶解于水中，其溶解度随温度增加而增大。

第二节 銅电解精炼的特性及生产流程

火法处理矿銅或杂銅时能除去大部分的杂质如铁、鋅、硫、錫、鉛等。鎳、砷、銻、鉍和一些稀有元素（如硒、碲）只能部分地被除去。貴金属（金、銀等）在火法精炼过程中則完全轉入精銅或绝大部分进入精銅中。

如前所述，砷、銻、鉍等杂质即使为量不多也会影响銅的机械性能，特别是导电性。因此，为了满足电气工业及制造高級合金的要求，就必须进行电解精炼，將銅的品位由含銅 99% 左右提高到 99.95% 以上。

其次在电解过程中，还可使阳极銅中含有的貴金属和稀有元素富集于阳极泥中，而加以处理回收；往往精銅中的鎳、鉍也可在电解过程中作为副产品产出。因此在現代銅冶金中，絕大部分銅都必须經過电解精炼。

在电解精炼中，把火法精炼鑄出来的銅板作为阳极，用电解銅片作为阴极，放入电解槽中，槽內盛有含游离硫酸及少量添加剂的硫酸銅溶液。当直流电通过电解液时，在阳极上发生銅的电化溶解，同时在阴极上沉积出純銅。从溶液中沉积出的銅量根据法拉第定律計算，即通过 1 安培小时电量可析出 1.186 克銅。在电解过程中，貴金属、稀有金属和部分其他杂质进入到阳极泥中，另一些杂质則主要轉入到溶液中。由此可見，电解精炼可得到高品位的电解銅，以及富集有貴金属和稀有金属的阳极泥。含有杂质較多的电解液，則从循环系統中抽出一部分进行淨化，以制得副产品硫酸銅和硫酸鎳。

銅电解精炼車間通常包括电解、始极片制造、淨液及阳极泥处理等工場，其一般的生产流程如图 1 所示。

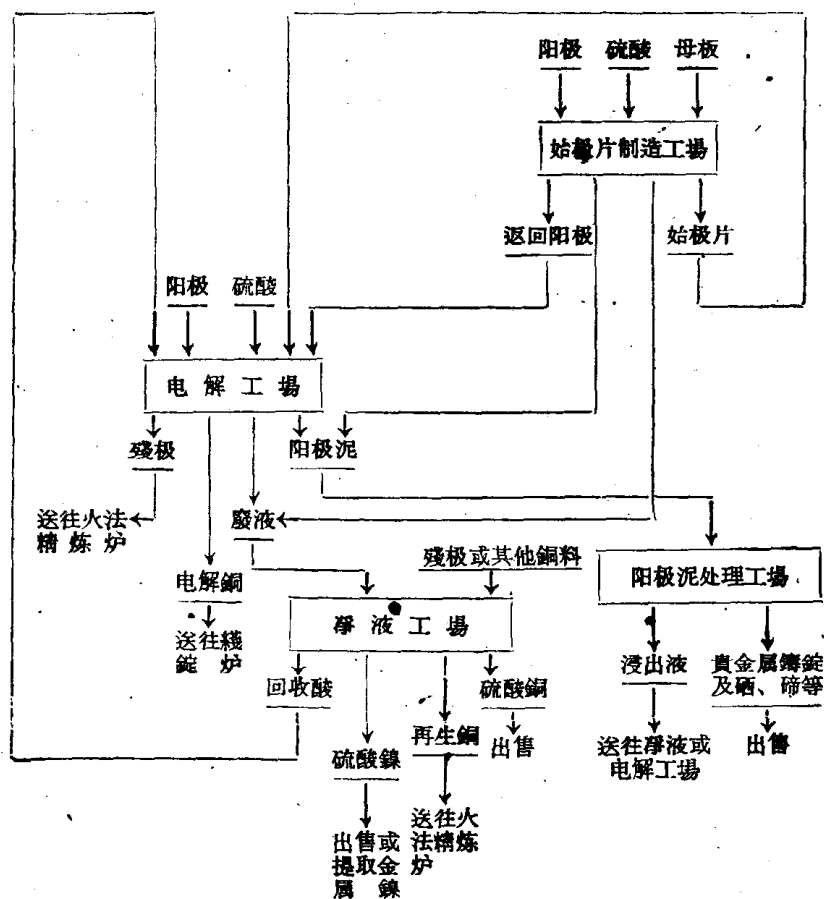


图 1 铜电解精炼車間生产流程图

第二章 銅电解精炼的理論基础

第一节 銅电解过程的基本反应

銅电解精炼的基本原理是銅与阳极中各种杂质的电位不同, 当通以直流电时, 在阳极上一些杂质(如貴金属)由于比銅的电位更高, 因此不能电化溶解而以泥渣形态沉入电解槽底; 比銅正电性較小或者負电性的金属杂质, 虽然能与銅一道在阳极上电化溶解, 但却不能在阴极上放电析出。因此通过电解就能將銅与杂质分离, 而在阴极上得到纯度相当高的电解銅。

現代銅电解精炼系采用純淨的电解銅作阴极; 含有少量杂质(一般为 0.5~1.5%)的火法精炼銅作阳极; 电解液主要为含有游离硫酸的硫酸銅溶液(图 2), 因此銅电解精炼可以近似地用下列电化系統表示:

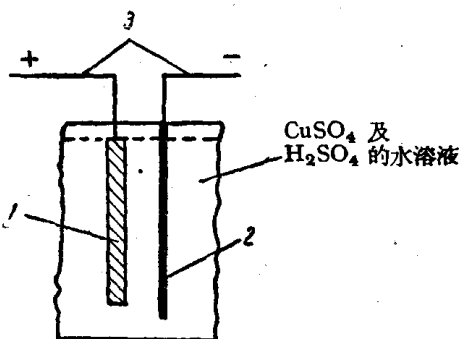
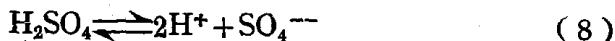
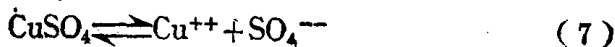


图 2 电解过程示意图

1—阳极; 2—阴极; 3—导电杆



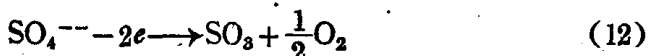
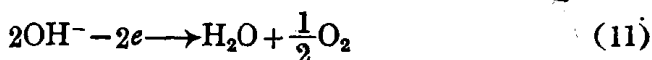
电解液中各組成分都全部或部分电离而給出許多阳离子及阴离子。



没有电流通过时, 在电解液中的各个阴离子及阳离子是处于

无秩序的热运动中；当与直流电源接通时，則在外界电場的作用下，离子在一定方向的运动就显著起来，于是阴离子向阳极移动，阳离子向阴极移动，并在电极与电解液的界面上发生相应的电化过程。

在阳极上可能发生的过程有下列三个（关于金属杂质的行为将在下一节中討論）：



以上三式的标准电位分别为 0.34 伏特、0.41 伏特及 1.20 伏特。因此若根据涅倫斯特公式进行近似計算，則在中性溶液中只有当銅离子濃度高达 $10^{16.1}$ 克离子/升时（事实上这是不可能的，因为这一濃度已大大超过任何銅盐的飽和溶解度），才可能在銅阳极溶解的同时发生氫氧离子的放电。实际上，生产用的电解液中銅离子濃度仅为 35~50 克/升左右，而且采用酸性溶液，因此反应 (11) 的电位将大大提高，例如在氫离子活度等于 1 的溶液中其电位即提高至 +1.23 伏特；此外氧的析出还帶有相当大的超电压（25°C 时若电流密度为 200 安培/米²，則氧在銅上析出的超电压达 0.605 伏特）。因此在銅电解精炼过程中不可能进行反应 (11)，只有当阳极发生严重純化現象，使槽电压升高至 1.7 伏特以上时，才可能有氧在阳极放出。反应 (12) 的电位比反应 (11) 的更大，当然在銅电解过程中就更不能进行了。

总结以上所述，銅电解精炼的阳极过程是銅的电化溶解，并給出二价銅离子。

阴极上可能进行的过程如下：

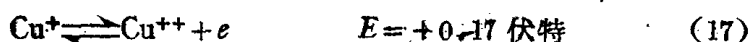
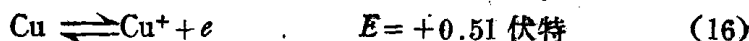
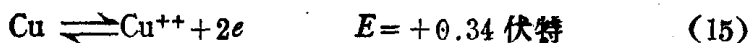


上列二反应的标准电位分别为 +0.34 伏特及 0.00 伏特。銅的析出电位比氫大得多，加以氫在銅上析出还帶有很大的超电压

(当温度 25°C 及电流密度 100 安培/米² 时为 0.584 伏特), 因此在一般的情况下, 唯一的阴极过程是铜离子放电而析出阴极铜。只有当电解液中铜浓度极低, 并由于电流密度过高而发生严重的浓差极化时, 在阴极上才可能有氢析出。

因此电解精炼可归结为铜以二价形态在阳极上溶解及在阴极上沉积。但若进一步研究, 则发现在电解过程中, 铜除了二价铜的形态之外, 还以一价铜的形态进行反应。

在电极上可进行下列电化学反应:



平衡状态中, 上列三反应在同一电位同时进行, 它们之间的速度比例是在于促使溶液中的 Cu^{+} 和 Cu^{++} 建立下列平衡:



这一反应的平衡常数为

$$K_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{CuSO}_4} \times f_{\text{Cu}^{++}}}{C_{\text{Cu}^{+}}^2 \times f_{\text{Cu}^{+}}^2}$$

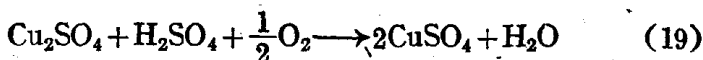
赫依涅尔特研究了每升含 1 克分子硫酸铜及 1 克当量硫酸的溶液的平衡常数与温度的关系, 在研究中他发现活度系数的比值 $f_{\text{Cu}^{++}}/f_{\text{Cu}^{+}}^2 = 1$, 并得到下列结果:

温度 $^{\circ}\text{C}$	101	60	50	40	30	20
$\sqrt{K_{\text{Cu}}} = \sqrt{\frac{C_{\text{CuSO}_4}}{C_{\text{Cu}^{+}}^2}}$	40	205	319	590	835	1429

从上表不难看出, 当 Cu^{++} 的浓度不变时, Cu^{+} 的平衡浓度随着温度的提高而增大。但是在一般的电解条件下, Cu^{+} 的平衡浓度还是一个很小的数值。例如在每升含 1 克当量硫酸铜的溶液中, 当温度为 50°C 时, Cu_2SO_4 的平衡浓度只是 0.00272 克分子/升。因此在两极上主要是进行反应(15)。

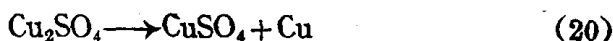
但是, 在实际生产过程中, Cu^{+} 与 Cu^{++} 之间的平衡不断地受到破坏, 其中主要的原因有两个:

1. 低价铜氧化为二价铜,



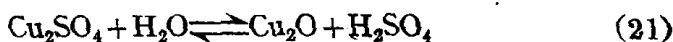
这一反应的速度随温度的上升及氧化剂数量的增多而增加, 结果消耗溶液中的硫酸, 并提高 Cu^{++} 的浓度。

2. 低价铜分解而析出铜粉, 形成的铜粉进入阳极泥, 使其中贵金属含量降低。反应式如下:



由于这两个反应进行的结果, 就使得溶液中 Cu^+ 的浓度往往稍低于它的平衡浓度, 结果在阴极上增加 Cu^+ 离子浓度的反应 (17) 加强向左进行, 同样在阳极上反应 (16) 加强向右进行, 使阴极电流效率降低及阳极电流效率增高, 因此导致溶液中含铜量不断地提高。

此外溶液中游离硫酸浓度的降低还可导致 Cu_2SO_4 的水解:



进一步破坏 Cu^+ 与 Cu^{++} 之间的平衡, 并增多进入阳极泥中的铜量, 这也是不希望有的。

倘若电解过程所用的电流密度太小时, Cu^{++} 在阴极上的放电可能变得不完全而进行下列反应:



同时一价铜在阳极上随即按下式被氧化:



因而导致电流效率的降低。

总结以上所述, 可以作出下列结论: 铜电解精炼过程基本上可看作是在直流电的作用下, 铜以两价形态在阳极溶解及在阴极析出的两个相反的过程。但是除此以外, 还不可避免地发生一些生成一价铜离子及因此而产生的一些不利的副反应, 为了使这些不利的反应减少到最小的程度及获得良好的电解效果, 应该遵守下列条件:

1. 电解液需含有足够的游离硫酸和二价铜离子。

2. 溫度不宜过高。
3. 需采用足够高的电流密度。
4. 要尽可能設法避免电解液受氧化作用。

第二节 銅电解过程中各种杂质的行为

一般阳极銅含有将近 0.5~1.5% 的杂质。在电解过程中各种金属杂质的行为主要决定于它們本身的电位, 及在电解液中的溶解度; 它們在电解产物(电解液、电解銅、阳极泥)間的分布关系, 还与它們在阳极中的含量、氧的含量以及电解技术条件等有关。通常阳极銅的杂质被分为四类:

1. 比銅更正电性的金属: 金、銀、鉑。
2. 負电性的金属: 鉛、錫、鎳、鈷、鉄、鋅。
3. 析出电位接近銅的金属: 砷、銻、鉍。
4. 銅的化合物: Cu_2O 、 Cu_2S 、 Cu_2Se 、 Cu_2Te 等。

各种金属的标准电位值見表 1, 表中的电位值是設氫的标准电位为零时, 所有其他金属的电位与氫的电位之差。

表 1 25°C 时的标准电位(电化序)

元 素	阳 离 子	电 位 (伏特)	元 素	阳 离 子	电 位 (伏特)
鈣	Ca^{++}	-2.76	鎳	Ni^{++}	-0.24
鈉	Na^{+}	-2.71	鉛	Pb^{++}	-0.13
鎂	Mg^{++}	-1.55	錫	Sn^{++}	-0.14
鋁	Al^{+++}	-1.80	氫	H^{+}	±0.00
錳	Mn^{++}	-1.10	銻	Sb^{+++}	+0.10
鋅	Zn^{++}	-0.76	鉍	Bi^{+++}	+0.20
鉻	Cr^{++}	-0.56	砷	As^{+++}	+0.30
鉄	Fe^{++}	-0.44	銅	Cu^{++}	+0.34
鎘	Cd^{++}	-0.40	銀	Ag^{+}	+0.80
鉍	Tl^{+}	-0.34	汞	Hg^{+}	+0.81
鈷	Co^{++}	-0.28	金	Au^{+}	+1.51

1. 比銅更正电性的金属——金、銀、鉑

当阳极的主体溶解时, 比銅更正电性的金属都不溶解, 而从阳

极表面上落下，进入阳极泥。其中只有銀能少量地以硫酸銀的状态轉入溶液。溶液中的銀濃度即使很小，但由于它有很高的正电性，也会在阴极上析出而損失于电解銅中。为了减少銀的損失，一般是在电解液中加入盐酸或食盐，使可能出現在溶液內的銀成为溶度极小的氯化銀，从而轉入阳极泥中。虽然如此，通常在阴极沉积物中，总还是会发现有銀、金和一些不可能由于电化反应而在阴极上析出的杂质；并且愈接近阴极的下部边缘，其中的金、銀含量愈高。因此可以設想这些現象是由于阳极泥机械地附着到阴极上的結果。貴金属在阴极中的損失，主要决定于阳极泥的机械附着，而后者与阳极泥的沉淀条件，阳极泥的特征、数量以及阴极沉积物的表面状态有关。阳极泥的数量愈大，比重愈小，顆粒愈細小分散，則机械地附着于阴极上的数量就愈多。因此在采用含金、銀多的阳极，特别是品位較低的杂銅阳极时，对于創造阳极泥良好的沉降条件应給以足够的注意。

影响到阳极泥沉降条件的主要因素有溶液循环量、循环方式及溶液的粘度。一般說溶液內杂质含量过高、加胶量过多、溫度太低，都会导致溶液粘度的增加，从而恶化了阳极泥的沉淀条件。在上述条件下，在阴极上往往出現花瓣狀粒子的事实就充分說明了这一問題。显而易见，溶液循环量的增大及采用下进液上出液的循环方式会使阳极泥沉降困难，而采用与阳极泥沉降方向基本一致的上进液下出液的循环方式，将有助于阳极泥的沉降。因此在电解精炼含金、銀多的阳极銅时，往往都是采用上进液下出液的循环方式，并限制循环速度，以降低金、銀在阴极銅中的損失。

游动到光滑的阴极表面的阳极泥顆粒不一定附着于阴极上。但若阴极沉积物表面状态粗糙，結構疏松，則阳极泥容易吸附于阴极上，从而金、銀的損失就会大大增加。

在生产实践中还发现金、銀的損失与电流密度及极間距离有关，如图3、图4所示。金、銀損失随极間距离縮短而增加，这主要是由于阳极泥依靠重力的作用来不及沉至槽底，就因溶液流动的影响而游动到相距較近的阴极上的原故。金、銀損失与电流密度本

来沒有直接的联系,但是在电流密度較高的情况下,获得的阴极銅结构往往較粗糙不平,而且为了降低濃差极化又不得不采用較大的循环速度,因而导致金、銀損失的增加。

图3、图4中的曲綫关系,并不具有普遍意义。只要能选择适

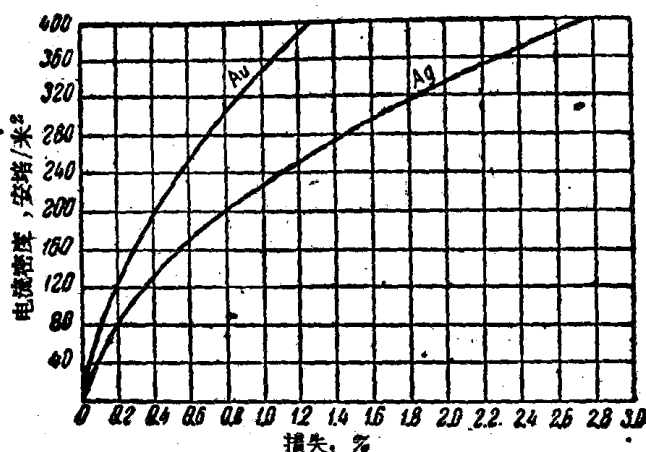


图3 金、銀的損失与电流密度之間的关系

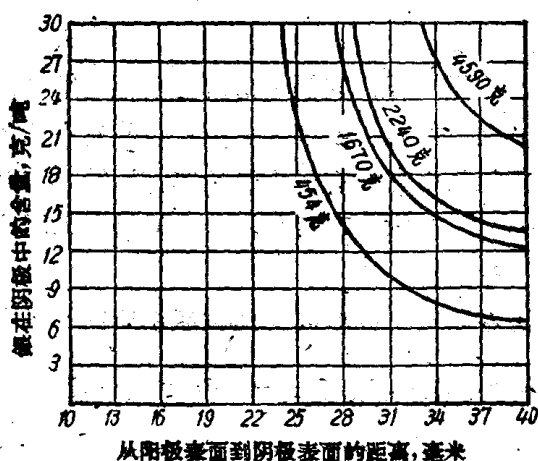


图4 阴极中銀含量与阳极中銀含量及相邻阴阳极表面間的距离的关系

曲綫上的数字代表阳极中的銀含量(克/吨),它們与横坐标的交点即为銀在阴极中的損失量。

所有曲綫对纵坐标是成渐近綫的。

电流密度为162~183 安培/米²。所有数据系在并联系統中得到的。