

欧阳森 編著

重金屬冶煉工人
技術學習叢書

銅電解操作

冶金工業出版社

重金屬冶煉工人技術學習叢書

銅 電 解 操 作

歐陽森 編著

冶金工業出版社

本書着重介紹銅電解精煉的實際操作過程。內容包括陰陽極的加工過程、電解槽的檢查、電解精煉中主要技術條件的掌握、電解車間的安全操作等等。

本書作者為某廠電解工人，他在黨的鼓舞、支持和同志們的幫助下，發揮革命干劲，寫出了這本小冊子。本書的出版又一次說明，在我國，工人著書立說，包括科學技術書籍在內，已是活生生的現實。

本書供電解工人學習使用。

銅 電 解 操 作 歐 陽 森 編 著

——*——

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第093號

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行

——*——

1959年9月 第一版

1959年9月北京第一次印刷

印數1,720冊

開本 $787 \times 1032 \cdot 1/32$ ·25,000字·印張 $1 \cdot \frac{8}{32}$ ·

——*——

統一書號15062·1882 定價0.15元

目 录

第一章 概論	1
第一节 銅电解精炼的目的和意义.....	1
第二节 銅电解精炼原理概述.....	1
第二章 銅电解車間的加工操作	2
第一节 阳极加工.....	2
第二节 阴极加工.....	5
第三章 銅电解車間的主要設備	9
第一节 电解槽.....	9
第二节 加溫槽和供給箱.....	10
第三节 吊架及其它.....	11
第四章 銅电解精炼中的各类雜質	11
第五章 电解液	15
第一节 电解液組成.....	15
第二节 添加剂.....	16
第三节 电解液溫度.....	17
第四节 电解液的循环.....	19
第六章 电流效率和槽电压	22
第一节 电流效率.....	22
第二节 槽电压.....	25
第七章 淨液和胆矾的制造	23
第一节 淨液的目的.....	23
第二节 淨液的方法.....	24
第三节 中和操作.....	31
第四节 干燥操作.....	33
第八章 电报車間的安全操作	34

第一节 通电前注意事项.....	34
第二节 通电后事故的处理.....	35

第一章 概 論

第一节 銅电解精炼的目的和意义

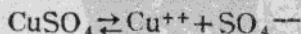
电解精炼的第一个目的就是为了提高銅的化学成份。用火法炼出之銅，其一般含銅成份在98.5%~99%之間，称为粗銅。由于粗銅中含有很多非銅的其它金屬（一般称为杂质），这些杂质往往会改变銅的性能，如降低銅的延展性以及导电性等。因此，必須进一步作电解处理，去其杂质，使銅变成几乎完全純的銅，只有这样才能适应工业上的需要。

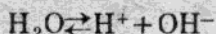
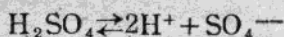
电解精炼的第二个目的就是提取粗銅中的稀貴金屬。在第一个目的中我們知道，在粗銅中还有1~1.5%非銅的其它金屬，其中包括Au、Ag、Ni、Bi……。这些有价元素如果不加以提炼，不但影响銅的化学成份，同时，也确是一个很大的损失。因此，进行銅的电解精炼有着很大的經濟意义。

第二节 銅电解精炼原理概述

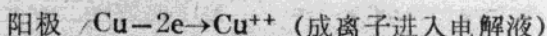
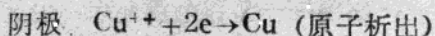
銅电解精炼是将火法炼出之粗銅按照一定物理規格，鑄成銅板装入电解槽內作阳极，再装入薄的銅片作阴极；加入已配制成的硫酸銅水溶液，作为传导电流的媒介(电解液)；最后通入电流，进行电解。

銅电解使用的电解液含有： CuSO_4 ， H_2SO_4 ， $-\text{H}_2\text{O}$ 。前两种物質的分子在溶剂——水的作用下互相解离成带有不同电荷的离子形态，在电解液中存在。即





这些解离出的离子，在未通入电流以前虽然也是在运动着，但却是无定向的运动，既能由分子解离成离子，同时也能由离子化合成分子，因而在电解液内是不显电性的。当电解液内外加电流后，在电流的作用下阴阳离子便开始定向的运动，即带正电的阳离子向阴极运动，而带负电的阴离子向阳极运动。因而，在电解液内便显有电性产生。随着离子向两极的运动，在两极上也开始了化学变化。即



从阴阳极的化学变化来看，阴极是获得了两个电子，而与铜所带的两个正电荷中和后，还原成铜的原子析出；而阳极是放出了两个电子，逐渐溶解。

铜电解精炼中电解液用的是硫酸，这主要是由于硫酸的导电性能较好。盐酸和硝酸也可作电解液，不过由于它们的挥发性强，致使劳动条件恶化，有害操作工人的身体健康，故一般不采用这两种酸作电解液。

第二章 铜电解车间的加工操作

第一节 阳极加工

阳极是由火法精炼后按规定模型浇铸成大型阳极和小型阳极两种(或称大耳阳极和小耳阳极)。其含铜成份在98.5~

99%，含鉛要求不超过0.2%。在阳极外型上要求是无飞边毛刺，尤其大耳阳极的耳部要扭正扭平，并要保持极板的平直。一般常用的阳极的重量是大型阳极为125~135公斤/块，小型阳极为50~60公斤/块。图1所示为两种阳极的示意图（单位：毫米）。

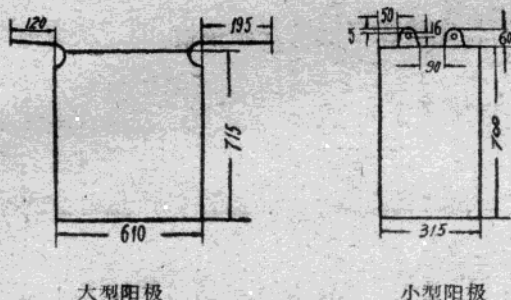


图 1 阳极（厚度均为35）

阳极加工是电解过程中的第一部工序，加工的好坏对电解有直接影响，我们将两种阳极加工分别研究一下。

鑽孔 火法熔炼送来之粗銅，根据技术条件的要求验收以后，首先則要进行鑽孔。即在两耳距頂端5毫米的中心位置用16毫米的鑽头进行鑽孔操作。在未鑽以前必須首先确定鑽孔位置，以免发生偏靠一側，或是距耳部頂端太远和太近。

掛綫 将两孔鑽好后則进行挂綫。我們常用的挂綫系2.6毫米的軟銅綫，每根长度为420毫米。由耳孔穿入然后再取擰綫样板（規格厚25毫米，寬140毫米），将銅綫的两端擰在一起。每块阳极的挂綫必須长短一致，同时必須根据样板去擰銅綫。

鑽孔和挂綫对电解过程有极大的影响。如果耳孔鑽的距

頂端距离过大或挂綫太短，則使阳极不能全部浸在电解液內。因而也就不能全部溶解，致使残极率升高。如果一块阳极的挂綫长短不一，当装入电解槽时，便形成偏靠槽帮的傾斜現象，这不仅給操作带来麻煩，更主要的是由于阳极和桶帮鉛皮接触，致使电流由阳极传到鉛皮上，大大的影响电流效率。

平板 当挂完綫以后則要开始平板。因为从熔炼車間送来之粗銅极板并非是完全平直的，因而我們还必须仔細的进行观察，如有弯曲或有飞边毛刺的极板，必須及时加以修理或打平。如果忽視了这一工序，当将此不合乎規格的銅板装入桶后，則容易和阴极接触，形成短路，严重时会使阴极烧燬，影响电流效率。

在平板时还要注意将阳极板根据薄厚的情况加以分清。这样，将对电解进行到最后阶段时控制残极大有好处，不但可以降低劳动强度，同时对槽电压也可以保持稳定。

准备槽操作 最后就是准备桶操作，将平好选好的阳极穿上导电棒，用吊車吊到准备槽上。所謂准备槽，就是准备装入电解槽前用的槽子。这个工序是比較难于掌握的，将吊上之阳极下入槽內以后，根据要求的极間距离分开，然后再調整每块阳极的銅綫长短，分清接触点部位与非接触部位之距离。只有将这些工作作好后才能准备装槽使用。

大型阳极的加工比小型阳极加工簡單，因为它沒有鑽孔和挂綫这两个工序，其它工序的要求仍和小型阳极加工工序一样。但是大型阳极最主要的就是耳部必須扭正扭平，否則，装入槽內后也会产生傾斜現象。

應該強調指出，阳极加工的好坏，并非使电解条件只受

一天或两天的影响，因为阳极装入槽后，即要停留 15 天以上才更换一次，因此这一加工工序是非常重要的。

第二节 阴极加工

阴极在种板槽内电解制成。极板为純銅制的种板，或称母板（图 2），阳极为粗銅板。經一定時間后，取出种板，剥下阴极皮，經切割、釘耳、拍平即为阴极。种板經涂蜡再用。

电解生产中所要的阴极，不論其化学成份和物理規格，要求都比較严格，只有这样，才能提高精銅的化学成份和保持精銅的物理形状完整，同时也有助于电流效率的提高。

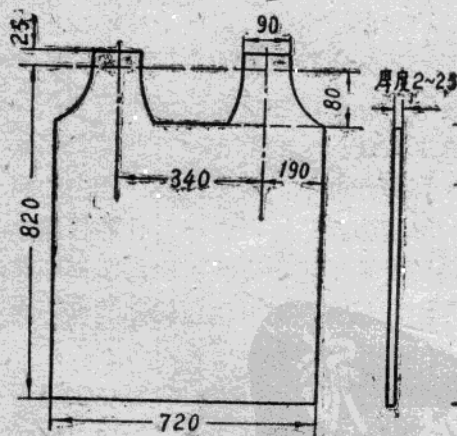


图 2 种板简图

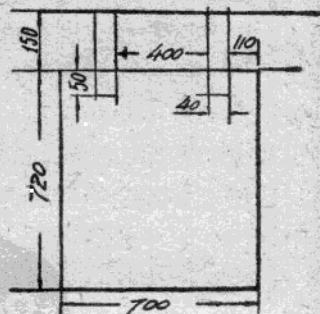


图 3 阴极各部的物理规格（公厘）

阴极表面必須光滑，沒有毛边毛刺，同时还要使阴极平直，不得弯曲。图 3 所示为阴极各部的物理規格的一例。

根据以上要求，生产阴极片前，必须选择化学成份较高的粗铜作阳极。

涂蜡擦光与沾蜡 种板未装槽前，先在种板的表面进行涂蜡擦光（涂油亦可）。其目的方面是为了保持种板表面的光滑，另一方面是便于阴极皮剥离。当涂蜡擦光以后，还必须进行一次种板的边缘沾蜡，这样便能保持了阴极皮边缘的齐整。

剥下铜片之种板，放在种板煮沸槽内，将其边缘上的蜡边熔化于槽内，由于高温水煮沸，也能将凝聚在种板上之蜡熔化。然后提出以软棉线头进行擦光。这里应该说明，就是虽然未直接往种板上涂蜡，但是由于经过煮沸槽内煮过的种板，在沸水表面，则有一层蜡油浮游于水面，当将种板提出后，则蜡油沾在种板面上，因而不必进行单独的涂蜡操作。擦光工作必须细致，要擦得全面，以保证种板表面的蜡层均一，因而电解时种板上电流密度也会均一的分布。否则，将因蜡层不均匀而在电解时形成局部导电不良现象，因而产生的阴极片会薄厚不均或破裂。所谓边缘沾蜡，仅仅是在种板距边5毫米的宽度上沾蜡，使铜离子不能在边缘析出，这样即保证阴极边缘的完整同时也便利剥离，对槽电压的影响也不突出。

边缘沾蜡时一定要防止蜡液崩在种板上。我们在实际工作中经常见到阴极片上有沙眼小孔，这就是由于有蜡点崩到种板上，致使蜡点部位失去导电能力，此部位即没有铜离子析出，所以产生沙眼。另外就是在种板表面上有凹陷的地方，在涂蜡时此部位很容易将被蜡液充填，因而也形成一个不导电点。以上两种情况，均是阴极片上有小孔的根本原

因。

电解 将加工好的阳极和涂好蜡的种板先后装入电解槽内。加入已配好之电解液，最后通入电流，这时电解槽内两极则开始化学反应，根据电流强度的大小和对每个阴极片所要求的重量，决定在槽内电解时间的长短。某厂种板系统上的电流强度为6000安培，电流密度为 $190 \sim 200$ 安培/米²，阴极重量为2公斤以上，因而确定产一次阴极片的时间为16~24小时。

在种板下槽后对电解生产过程的技术条件要求要比较严格（和电解生产槽对比）。首先在胶量方面要比普通生产槽略高一些，以便析出致密平滑的阴极片。另外电解液温度的控制更为严格，一般种板槽的电解液温度在 $40 \sim 45^{\circ}\text{C}$ 之间，但也有有的在 $40 \sim 48^{\circ}\text{C}$ 之间。最好不超过 48°C ，因为石蜡的熔点仅为 52°C ，假若温度过高，会使种板表面和边缘之蜡膜熔化，因而便会失去涂蜡擦光和边缘沾蜡的应有作用。在循环量方面，应该比生产槽略小一些为宜，这样可避免阳极泥被冲起，而影响阴极皮质量。

电解时要特别注意阳极寿命（即在种板内电解的时间）问题，一般为在生产槽的 $\frac{1}{3}$ 为佳。否则，由于阳极在槽期间过久，往往会在阳极表面附有很厚的阳极泥。由于种板仅16~24小时便出槽一次，出装频繁，往往会将附着在阳极表面之阳极泥脱落，致使电解液混浊，严重地影响种板上结晶物的析出。另外如果种板槽的阳极在槽时间过久，会变成残极，引起溶解速度不一，在种板上的沉积物即不均衡的析出，结果在整个阴极片上有薄有厚。因此种板槽的阳极寿命对产出阴极皮质量是有很大关系的。

剥片与冲洗 种板出槽后，即准备剥下阴极片。阴极片由种板剥离下来之后，其靠种板的一面（阴极光面），由于种板上沾带来的蜡膜或多或少地要分布在阴极片上一部份，同时它的分布情况也不可能均匀一致，因而在阴极装入生产槽后其电阻较大，致使槽电压暂时上升，阴极表面的电流密度分布不均匀，从而致使阴极上的铜也不能均匀析出，影响阴极铜质量。为防止这些现象发生，据文献记载，在阴极未下槽之前先用沸水烫一下为宜。但这不易操作。因而一般在种板出槽以后，即用冷水冲洗一下，其目的方面可以洗去附着在种板上的电解液，而另一方面可以使种板迅速冷却到常温。因之剥下之阴极片，虽然还有一层蜡膜，但在温度低的情况下，即由浮游形态变成凝固状态，不致使蜡膜堆集在一起。这样，在电流密度高的情况下，虽然蜡膜稍有不均，但对导电度的均匀分布的影响并不太突出，如果在电流密度低的情况下，会有暂时性的影响。这种操作方法是比烫洗法容易得多。

剪切 将由种板上剥下阴极片，要经过切断机的剪切，按一定的规格要求将此阴极片的边缘进行裁切。在裁切的过程中，如果切断机刀口校正不好，裁切后的阴极边缘上则形成向一面弯曲的毛边，即使经过拍平但也并非可以将这弯曲的毛口拍直，这样的阴极如果下入电解桶内时，此弯曲的毛边处，则形成尖端电力线较集中，电流密度高于其他部位，因而阴极铜到电解较后期时在此弯曲部位长成一种凹凸不平一条埂，严重时则容易有疙瘩形成，致使为阳极接触，严重的影响电流效率和电解精铜的外形。

钉耳 阴极片切好后，进行钉耳。阴极片钉耳时一定要

將陰極耳和陰極片緊緊的鉚釘在一起，並要求盡量打平。但如果打不平，而在電解過程中，往往在不平部位發展成凸包。如所用的鉚空刀具不清潔，有蠟液塗污，則會使此部分導電不良，引起電解銅不規則的析出。尤其在釘耳時必須保持兩耳一致，以免裝槽時發生偏斜現象。

拍平 陰極入槽前的拍平，是保持陰極的平直和無飛邊毛刺的最後一道工序，它不但要擔負着拍平工作的任務，並要負責對陰極質量進行檢查。這道工序工作的好壞，這對產出陰極銅的外形有很大關係，尤其對電流效率的提高有重要意義。除前面已講過的，由於切陰極時，刀口較正不好切成向一面彎曲的毛口現象外，如果在陰極邊緣上不整齊，有毛邊毛刺或者陰極成圓形的彎曲，則容易和陽極接觸，造成短路，嚴重時則形成燒板。根據實際操作中所體會，由於陰極邊緣不整齊或陰極彎曲，會影響陰極銅質量，尤其在高電流密度生產情況下這種現象更為突出。這不但嚴重的影響電流效率，同時還會增加電解槽上檢查人員的勞動強度。

上述的陽極加工和陰極加工，都是給正式生產電解銅打基礎，要想產出合乎要求的電解精銅，必須首先作好以上兩項工作。

第三章 銅電解車間的主要設備

第一節 電 解 槽

電解槽有鋼筋混凝土制與木制兩種。木制的電解槽，容

易由于硫酸浸蝕而腐烂，同时木料稍受潮湿后，跑电现象较此严重，另外，由于阳极或阴极的挂耳不牢以致掉于槽内时，槽底铅衬易被砸坏而漏酸。用混凝土制的电解槽时，这些现象都比较少。

在安装电解槽之前，首先将电解槽用稀瀝青油将槽外壁刷一下，这样能增加电解槽本身的抗腐性能，另外在电解槽内侧衬以1.5毫米以上厚度的铅皮，并在底部铅上铺一层瀝青油，隔绝由于阳极或阴极掉于槽内而跑电，另一方面可以保护槽底不致被重物而砸坏，起到一些绝缘与保护作用。

在电解槽的一端上部有一流液孔，以便于电解液的循环，在另一端靠槽壁部装有一个循环袋，电解液先流入循环袋内，然后由循环袋再分布到电解槽内。在电解槽底部的一端中间有一个放电解液用流液口（俗名“小堵”），距槽底高15厘米，直径为3.5厘米。在槽底另一端的一角，有另一个清理槽内阳极泥用的流出口（俗名“大堵”），它与槽底相平，直径为4.5厘米。这两个流液口（“大堵”和“小堵”）在生产进行时均加以堵塞。

第二节 加温槽和供给箱

铜电解用的电解液必须要有一定的温度（一般在40℃以上），因而必须进行加温。加温电解液用的槽子称为加温桶。加温槽是一木料制成的大箱子，内衬铅皮。箱子的大小根据电解槽数的多少，即需要的电解液循环量定。一般加温槽都设于比电解槽高的位置，以增加电解液循环的压力，使其便于流到各个电解槽内。加温槽内装有蛇形盘管和直铅管，通入蒸气来加温，盘管（铅制）的大小和直铅管的多少

根据加溫槽的大小决定。

供給箱是調整循环量大小之主要設備，此設備系用木料制成，內側衬以鉛皮。

在調整循环大小时，主要从閥門上去調整，一般不需过大，只是供給这个系統的循环用即可。

第三节 吊架及其它

吊架是运搬（出装）阴阳极的主要工具，这种設備全部由角鉄和鋼筋构成。吊架的长短是根据电解槽长短而定，吊架下边的鈎子数根据每槽极板数确定，鈎与鈎之間的距离是根据电极（同极）的距离来确定。

除以上所介紹的几种主要設備外，另外还有导电板，輸液管道，揚酸泵等。

銅电解車間的所有設備，首先应考虑到是否与硫酸接触。凡是能經常接触酸的設備，最好是用鉛制的或包以鉛皮，这样才能延长設備的寿命。

第四章 銅电解精炼中的各类杂质

前面已經講到，由火法煉出的粗銅其含銅仅在98.5~99%之間，这就意味着还有1~1.5%非銅元素，根据分析和实验証明有以下四类杂质：

第一类杂质 概括的可分为 Fe、Co、Ni、Zn、Pb；

第二类杂质 概括的可分为 Au、Ag、Pt.....

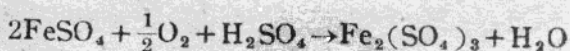
第三类杂质 概括的可分为 Cu_2O 、 Cu_2Se 、 Cu_2S

第四类杂质 概括的可分为 As、Sb、Bi

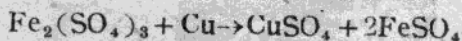
这四类杂质的分类是依据电化序元素的排列。兹将各个杂质在电解过程中的变化和影响略述一下：

第一类杂质 从电化序元素的排列来看，第一类杂质的位置均在铜元素的前面，它们的化学性质要比铜活泼得多，从电位来研究它们的负电位较铜为大，因而在电解过程中，也较铜容易溶解，生成这些金属的硫酸盐类进入到电解液中，或部份地进入到阳极泥里去，但是不易在阴极析出。由于电解系不间断的流水作业，日子稍长，电解液内杂质的含量渐次增多，这样不仅增加硫酸的消耗，而且对电解的正常进行和阴极铜的质量均有极大影响，下面我们就将这些杂质分别研究一下。

Fe: 由阳极溶解下来以后，生成 FeSO_4 （两价的）全部进入溶液中。当解离成 Fe^{++} 后或多或少的按下列反应而氧化：



根据上面反应可以看出由 Fe^{++} 变成了 Fe^{+++} ，这时便要向阳极移动，到阳极上后又与析出的铜相互作用，即：



从而我们可以看出铁在电解过程中是不稳定的，它由两价的变成三价的，又由三价的还原成两价的。这只会消耗电能，而对电解铜毫无益处。

Ni: 阳极含的镍一部分进入阳极泥中，另一部分成离