

铜电解精炼工

(铜电解工、硫酸盐工)

TONGDIANJIIE JINGLIANGONG (TONGDIANJIIEGONG、LIUSUANYANGONG)

主 编 程永红

副主编 蒲彦雄 张素霞 王文龙 付 明



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铜电解精炼工

(铜电解工、硫酸盐工)

主 编 程永红

副主编 蒲彦雄 张素霞

王文龙 付 明

北 京

冶金工业出版社

2013

内 容 提 要

本书主要介绍了铜电解精炼一般知识、铜电解精炼基本原理、铜电解及净化生产工艺、铜电解设备及工艺配置、生产操作实践和经济技术指标等内容。全书共分4篇,分别为铜的性质及用途、铜电解精炼工艺、硫酸盐生产工艺、电解冶金设备。此外,为巩固学习知识,附有复习题及其答案。

本书可作为铜电解工、硫酸盐工的培训教材,也可供企业工程技术人员和管理人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

铜电解精炼工/程永红主编. —北京:冶金工业出版社, 2013. 7

ISBN 978-7-5024-6365-6

I. ①铜… II. ①程… III. ①铜—电解精炼—教材
IV. ①TF811.04

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第160031号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjpbs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 王雪涛 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6365-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2013年7月第1版,2013年7月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;14印张;338千字;214页

36.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《铜电解精炼工》岗位培训教材

编 委 会

主 任：程永红

副主任：温堆祥 张永武 逯毅君 蒲彦雄

李 光 汤红才 李向荣

委 员：方清天 任智顺 李金利 付 明

周培生 吴庆德 岳占斌 王武生

欧晓健

主 编：程永红

副主编：蒲彦雄 张素霞 王文龙 付 明

前 言



金川集团股份有限公司阴极铜最早于1971年生产，产品为小板阴极铜，随着公司的不断发展，1985年开始扩建，生产能力增加至 1.2×10^4 t/a的电解系统和净化系统；通过1994年、2000年两次继续扩建，小板阴极铜年生产能力达 5×10^4 t，产品为标准阴极铜。

2000年以后，随着铜产业不断做大，开始大板阴极铜的生产，分别于2003年6月建成投产 5×10^4 t电解系统和净化系统；2005年1月建成投产 8×10^4 t电解工程及净化系统；2006年10月建成投产 20×10^4 t电解系统和净化系统；2011年5月又建成投产 20×10^4 t电解系统和净化系统。形成了标准阴极铜和高纯阴极铜两大生产系统的格局，具备年产 60×10^4 t阴极铜的生产能力。

大板电解工艺流程采用国内先进的大极板、长周期、高电流密度常规生产工艺；电解系统配备的五条联动线机组由金川集团公司与南昌有色冶金设计研究院在国内首次研发成功并投入应用，结束了国内采用大极板电解工艺联动机组必须全套引进设备的历史，填补了国内该领域技术空白。电解专用吊车采用国产吊车、进口吊具组合式，实现了自动定位、自动吊装作业；对各生产环节的“三废”进行严格治理，有效地保护了环境。

溶液净化系统采用了先进的板式真空蒸发浓缩、水冷结晶生产粗硫酸铜；诱导法脱杂质砷、锑、铋；电热浓缩生产粗硫酸镍的工艺流程；脱杂质效率高，对原料成分适应能力强，环保效果好。整个工艺过程采用电仪一体化PLC控制系统，工艺参数、电器仪表设备均可实时显示与控制，生产重要指标可在线分析，先进的数据库系统实现了生产数据的远程共享，自动化应用居国内先进水平。出于对生产实践和技术改造的系统总结以及职工培训所需，我们组织

编写了本书。全书主要介绍了铜电解精炼一般知识、铜电解精炼基本原理、铜电解及净化生产工艺、铜电解设备及工艺配置、生产操作实践和经济技术指标等内容。本书是在2005年培训教材的基础上，结合系统扩能改造后的实际情况编写的，可作为铜电解工、硫酸盐工的培训教材，也可供企业工程技术人员和管理人员阅读参考。参加本书编写工作的有：王文龙、张素霞、程霞霞、高新峰、丁学锁、王燕、陈宇霞、李睿、白发青、朱杰、杨晓亮、季婷、丁天生、李春梅、余琳等。由于编者水平有限，时间紧迫，书中不妥之处在所难免，诚望各界人士不吝赐教。

《铜电解精炼工》岗位培训教材编委会
2013年6月7日

目 录

第 1 篇 铜的性质及用途

第 1 章 铜及其主要化合物	1
1.1.1 铜的性质	1
1.1.2 铜的主要化合物及性质	2
第 2 章 铜精矿的产物与铜的消费	4
1.2.1 产品分类	4
1.2.2 产品化学成分	4
1.2.3 产品表面质量	5
1.2.4 产品物理性能	5
1.2.5 铜矿资源与铜的消费	5

第 2 篇 铜电解精炼工艺

第 1 章 铜电解精炼	7
2.1.1 电解精炼原理	7
2.1.2 电解精炼生产工艺	10
2.1.3 电解技术条件	22
2.1.4 阴极铜质量控制	32
2.1.5 高镍阳极电解精炼	36
2.1.6 高砷锑阳极电解精炼	38
第 2 章 主要经济技术指标	41
2.2.1 电解回收率、直收率及残极率	41
2.2.2 电流效率与槽电压	43
2.2.3 阴极铜主要单耗指标	45
2.2.4 产品成本、车间加工费、劳动生产率	47
2.2.5 冶金计算	49

第 3 篇 硫酸盐生产工艺

第 1 章 净化量的确定及净化工艺流程	59
3.1.1 净液的目的	59
3.1.2 净液量的确定	59
3.1.3 净液工艺流程	60
第 2 章 中和法中和过程	63
3.2.1 中和槽法中和过程	63
3.2.2 鼓泡塔法中和过程	65
3.2.3 重溶过程	69
第 3 章 硫酸铜结晶离心过程	71
3.3.1 结晶过程及方法	71
3.3.2 硫酸铜结晶过程	71
3.3.3 影响硫酸铜结晶率和质量的因素	74
3.3.4 硫酸铜溶液固液分离过程	75
第 4 章 真空蒸发过程	77
3.4.1 真空蒸发的目的	77
3.4.2 真空蒸发的原理	77
3.4.3 真空蒸发的技术条件及操作	78
第 5 章 电积脱铜过程	80
3.5.1 电积脱铜的目的	80
3.5.2 电积脱铜及除砷、锑、铋原理	80
3.5.3 电积脱铜及除砷、锑、铋的技术条件及操作	82
3.5.4 电积脱铜及除砷、锑、铋新技术应用	84
3.5.5 铅阳极板	85
3.5.6 脱铜电解槽	85
3.5.7 脱铜电解槽电路连接	87
3.5.8 脱铜电解加热设备	87
第 6 章 粗硫酸镍生产	89
3.6.1 冷冻结晶法	89
3.6.2 直火浓缩法	92
3.6.3 电热蒸发法	94

第7章 主要经济技术指标	101
3.7.1 回收率、直收率及残极率	101
3.7.2 电流效率与槽电压	103
3.7.3 主要单耗指标	105
3.7.4 产品成本、加工费与劳动生产率	107
3.7.5 冶金计算	109

第4篇 电解冶金设备

第1章 电解精炼工艺设备	113
4.1.1 电解槽及其电路连接	113
4.1.2 电解液加热器	119
4.1.3 循环系统主要设备	121
第2章 冶金设备的维护与防腐	124
4.2.1 电解槽及其他冶金槽罐的防腐	124
4.2.2 厂房防腐	124
4.2.3 地面防腐	124
4.2.4 冶金设备的维护	124

附录 复习题及其答案

A 电解复习题	127
B 净化复习题	161
C 电解复习题答案	186
D 净化复习题答案	202
参考文献	214

第 1 篇 铜的性质及用途

第 1 章 铜及其主要化合物

1.1.1 铜的性质

铜是一种化学元素，化学符号是 Cu（拉丁语：Cuprum），原子序数是 29，是一种过渡金属。铜是呈紫红色光泽的金属，密度为 $8.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点 $(1083.4 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ ，沸点 2595°C ，常见化合价 +1 和 +2，电离能 7.726eV 。铜是人类发现最早的金属之一，也是最好的纯金属之一，稍硬、极坚韧、耐磨损，还有很好的延展性，导热和导电性能较好。铜和它的一些合金有较好的耐腐蚀能力，在干燥的空气里很稳定，但在潮湿的空气里其表面可以生成一层绿色的碱式碳酸铜 $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3)$ ，称为铜绿，可溶于硝酸和热浓硫酸，略溶于盐酸，容易被碱侵蚀。

1.1.1.1 铜的物理性质

铜是一种紫红色、柔软、具有良好的延展性和导电性、导热性的金属。铜易锻造和压延，能拉成很细的铜丝，能压成 0.0026mm 厚的铜箔。在金属中铜的导电性仅次于银。液态的铜能溶解某些气体，如氢气、氧气、二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳和水蒸气等，温度越高，溶解度越大。由于与溶解于铜中的气体杂质发生作用，会导致铜的力学性能和导电性、导热性发生显著恶化。

铜的密度： 20°C 是 $8.89\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔融状态时为 $8.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。铜的熔点为 1083°C ，沸点为 2595°C 。铜在熔点时的蒸气压很小，仅 1.60Pa (0.012mmHg)，所以铜在冶炼过程中不会挥发。

1.1.1.2 铜的化学性质

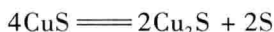
铜在元素周期表的第四周期、第一副族，原子序数为 29，相对原子质量为 63.55。铜的原子半径为 0.1275nm ，铜原子的电子排布为： $\text{Cu}1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$ 。金属铜活性小，铜在干燥空气中，常温时比较稳定，加热时（ 185°C 以上）开始氧化，高温时，在铜的表面会生成一层由氧化铜和氧化亚铜组成的黑色覆盖物，在氧充足时表面生成的是氧化铜，里层是氧化亚铜。在含有二氧化碳的潮湿空气中，铜的表面会慢慢生成有毒的铜绿，

即铜锈($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)。铜在常温下能与卤素作用。硫对铜特别有害,铜与含有硫化氢的空气接触时,表面能生成铜硫化物的黑色薄膜。在金属活动性顺序表中,铜位于氢的后面,盐酸和稀硫酸与铜不起作用,但有氧存在时,铜可以缓慢溶解,并生成相应的盐。铜可充分迅速地溶于硝酸中,也能很好地溶于热硫酸。

1.1.2 铜的主要化合物及性质

1.1.2.1 硫化铜

硫化铜(CuS)呈黑色或棕色,在自然界中以铜蓝矿形式存在。硫化铜为不稳定化合物,在中性还原气氛中加热时按下式分解:



在熔炼过程中,炉料受热时料中的硫化铜可以完全分解,产出硫化亚铜进入冰铜相中。硫化铜不溶于水,不与稀硫酸和苛性钠发生作用,但可溶于热硝酸和氰化钾溶液中。

1.1.2.2 硫化亚铜

在自然界中硫化亚铜(Cu_2S)以辉铜矿的形式存在,它是一种蓝黑色物质,在常温下稳定,不易被空气氧化。在高温条件下二氧化碳可使硫化亚铜逐渐氧化,但一氧化碳对它无影响。氢气可使硫化亚铜缓慢还原,在氧化钙存在下可加速还原。硫化亚铜与硫化亚铁及其他金属硫化物共熔时,形成冰铜。硫化亚铜不溶于水及弱酸中,能溶于热硝酸中并形成元素硫。与盐酸作用时可析出硫化氢气体。

1.1.2.3 氧化铜

氧化铜(CuO)是黑色无光泽的物质,在自然界中以黑铜矿的形式存在。氧化铜是碱性氧化物,不溶于水但能溶于硫酸、盐酸等酸中,还能溶于硫酸铁、氯化铁、氢氧化钠、碳酸铵等溶液中。

氧化铜可在高温下分解:

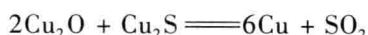


氧化铜在高温下易被氢气、一氧化碳及碳氢化合物还原成氧化亚铜或铜。在冶金过程中氧化铜还可被硫化物和较负电性的金属还原。

1.1.2.4 氧化亚铜

氧化亚铜(Cu_2O)在自然界中以赤铁矿的形式存在。致密的氧化亚铜呈樱红色,并有金属光泽。粉状氧化亚铜呈浅红色,在低于 1060°C 时部分氧化成氧化铜。

在高温下 Cu_2O 与 FeS 及 Cu_2S 可按下式发生反应:



此反应在铜的火法冶金过程中有着重要意义。

Cu_2O 不溶于水,但能溶于 HCl 、 FeCl_3 、 H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_4OH 等溶液中。 Cu_2O

易被 H_2 、 CO 、 C 等还原成金属铜，也可被与氧亲和力强的金属还原。

1.1.2.5 硫酸铜

硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 俗称胆矾，是重要的工业原料。它呈天蓝色，晶体结构是三斜晶系，长久暴露在空气中，即能逐渐风化分解，失去结晶水变成白色粉末。在干燥的空气中将硫酸铜加热，在 $27 \sim 30^\circ C$ 时变成蔚蓝色的三水硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 3H_2O$)，在 $93 \sim 99^\circ C$ 时变成藏蓝色的一水硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot H_2O$)，在 $150^\circ C$ 变成白色的无水硫酸铜。硫酸铜在水中溶解度见表 1-1-1。

表 1-1-1 硫酸铜在水中的溶解度 (按 100g 水计)

温度/ $^\circ C$	0	15	25	35	40	50	60	70	80	90	100
$CuSO_4$	14.9	19.3	22.3	25.5	29.5	33.6	39.0	45.7	53.5	62.7	73.5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	23.2	30.2	34.9	39.9	46.2	52.6	61.1	71.6	83.8	98.2	115.0

第 2 章 铜精矿的产物与铜的消费

铜精矿由电解精炼法或电解沉积法生产得到阴极铜。按国标《阴极铜》(GB/T 467—2010)的规定,阴极铜按化学成分分为 A 极铜 (Cu-CATH-1)、1 号标准铜 (Cu-CATH-2) 和 2 号标准铜 (Cu-CATH-3) 三个牌号。阴极铜化学成分应符合 GB/T 5120、YS/T 464 的规定,阴极铜的质量电阻率分析方法按 GB/T 351 的规定进行。表面质量用目视检测。

1.2.1 产品分类

阴极铜按化学成分分为 A 极铜 (Cu-CATH-1)、1 号标准铜 (Cu-CATH-2) 和 2 号标准铜 (Cu-CATH-3) 三个牌号。

1.2.2 产品化学成分

高纯阴极铜化学成分应符合表 1-2-1 的规定。标准阴极铜化学成分应符合表 1-2-2 及表 1-2-3 的规定。

表 1-2-1 A 极铜 (Cu-CATH-1) 化学成分 (质量分数) (%)

元素组	杂质元素	含量 (不大于)	元素组总含量 (不大于)	
1	Se	0.00020	0.00300	0.0005
	Fe	0.00020		
	Bi	0.00020	—	
2	Cr	—	0.0015	
	Mn	—		
	Sb	0.0004		
	Cd	—		
	As	0.0005		
	P	—		
3	Pb	0.0005	0.0005	
4	S	0.00150	0.0015	
5	Sn	—	0.0020	
	Ni	—		
	Fe	0.0010		

续表 1-2-1

元素组	杂质元素	含量 (不大于)	元素组总含量 (不大于)
5	Si	—	0.0020
	Zn	—	
	Co	—	
6	Ag	0.0025	0.0025
杂质元素总含量		0.0065	

表 1-2-2 1 号标准铜 (Cu-CATH-2) 化学成分 (质量分数) (%)

Cu + Ag (不小于)	杂质含量 (不大于)									
	As	Sb	Bi	Fe	Pb	Sn	Ni	Zn	S	P
99.95	0.0015	0.0015	0.0006	0.0025	0.002	0.001	0.002	0.002	0.0025	0.001

注: 1. 按批测定标准阴极铜中的铜、砷、锑、铋含量, 并保证其他杂质符合本标准的规定。

2. 铜含量为直接测得。

表 1-2-3 2 号标准铜 (Cu-CATH-3) 化学成分 (质量分数) (%)

Cu (不小于)	杂质含量 (不大于)			
	Pb	Bi	Ag	总含量
99.90	0.005	0.0005	0.025	0.03

注: 铜含量为直接测得。

1.2.3 产品表面质量

- (1) 阴极铜表面应洁净, 无污染, 无油污、电解残渣等各类外来物。
- (2) 阴极铜表面 (包括吊耳部分) 绿色附着物总面积应不大于单面面积的 1%。
- (3) 因潮湿空气的作用, 使阴极铜表面氧化而生成一层暗绿色者不作废品。
- (4) 阴极铜表面及边缘不得有花瓣状或树枝状结粒 (允许修整)。
- (5) 阴极铜表面高 5mm 以上圆头密集结粒的总面积不得大于单面面积的 10% (允许修整)。

1.2.4 产品物理性能

(1) 需方如对电学性能有特殊要求, 并在合同中注明时, 可以进行质量电阻率的测试。

(2) 其中 A 极铜质量电阻率不大于 $0.15176\Omega \cdot m$, 1 号、2 号阴极铜质量电阻率不大于 $0.15328\Omega \cdot m$ 。

1.2.5 铜矿资源与铜的消费

世界铜矿资源主要分布在北美、拉丁美洲和中非三地, 目前全世界已探明的储量共

3.5×10^{12} t, 其中智利占 24%, 美国占 16.9%, 俄罗斯占 10.15%, 扎伊尔占 7.39%, 赞比亚占 4.55%, 秘鲁占 3.41%。美洲占世界总储量的 60%。

中国是世界最大的铜材生产国、消费国、进口国,也是重要的出口国,铜材总产量已连续 7 年居世界首位。中国铜加工业所面临的新形势是:世界金融危机对铜加工的不利影响并未消除,出口形势并不乐观,节能减排和企业升级任务艰巨。中国铜加工的发展战略是宏观上全行业做大做强,微观上把企业做精做专,建设生产技术先进、产品质量一流、技术指标先进的创新型铜加工业。创新是行业发展的动力源泉,为实现行业升级的宏伟目标必须进行科学的企业整合,大力推进技术创新,建立节能、环保、连续化、自动化生产线,是提升行业水平的重要措施。

第 2 篇 铜电解精炼工艺

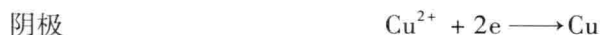
第 1 章 铜电解精炼

2.1.1 电解精炼原理

2.1.1.1 电极反应

铜电解精炼是在电解槽内通过电化学反应来实现的，该反应的阳极是火法精炼生产的阳极板，阴极是铜电解种板生产的始极片，电解液是硫酸和硫酸铜的水溶液。电解槽内阴、阳极相间悬挂，阴、阳极板之间充满电解液，导电板将阴、阳极连成回路。

铜阳极板主要化学成分是 Cu，另有一定量杂质如 Ni、Fe、Zn、Pb、As、Sb、Bi、Au、Ag、O 等。根据电化学理论，在阳极板上首先放电析出的是负电性较负的元素，如 Ni、Zn 等，阴极上首先放电析出的是正电性较正的元素，如 Au、Ag 等。因为铜阳极板杂质含量少，所以放电后进入溶液的各种杂质的浓度比铜离子浓度小得多，从而这些杂质离子的电位比铜显得更负，因此，它们很难在阴极上放电析出。比铜电位更正的元素极少溶解于电解液中，绝大部分沉降于槽底成为阳极泥。总之，铜电解主要电解反应为：



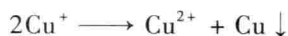
在铜电解精炼过程中，除了上面两个主要电解反应外，还要注意以下几个反应：

(1) 部分铜失去一个电子生成 Cu^+



由于不稳定，有两种反应可能发生：

①自行分解析出铜粉

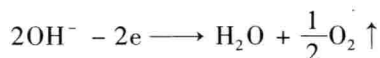


②与电解液的 O_2 反应

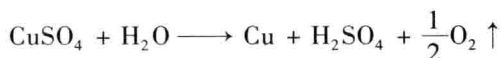


上述两种情况均对生产不利。第①种情况会使阴极铜表面生成铜粉疙瘩，影响阴极铜析出质量；第②种情况使电解液中 Cu^+ 浓度升高，硫酸浓度降低，造成技术条件的波动。解决的办法之一是定期抽液净化，另一种办法是在生产槽系统开设脱铜槽。

脱铜槽阳极采用不溶性铅板（含银或锑），其阴极反应同于普通生产槽，阳极反应是：



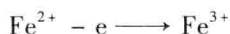
脱铜槽两极的综合反应可表示为：



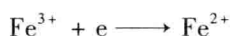
反应结果，阴极析出铜，阳极放出 O_2 ，电解液中 Cu^{2+} 浓度减小，同时生产硫酸，增加槽内酸度，从而达到了稳定电解液成分的目的。与普通生产槽产品相比，脱铜槽产生的阴极铜表面比较平滑，疙瘩极少，化学成分较差。

上述反应需要的电压为 1.49V 以上，实际上脱铜槽电压通常在 1.8 ~ 2.3V 之间，为防止阳极放出的氧气带出酸雾，恶化劳动环境，脱铜槽电解液面一般配置酸雾吸收处理设施。

(2) 当溶液中有 Fe^{2+} 时，在阳极上将会发生氧化反应：

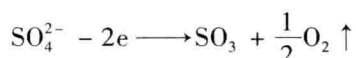
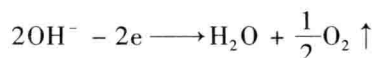


在阴极上的 Fe^{3+} 又被还原：



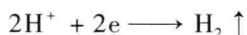
这样， Fe^{2+} 在阴、阳极之间来回“拉锯”，降低了电流效率，无意义地消耗电能，因此应控制电解液中的铁含量。

(3) 电解液中存在着 OH^- 和 SO_4^{2-} ，阳极上可能发生以下反应：



由于这两个反应的正电位都较铜更正，只有当溶液中 Cu^{2+} 浓度特别大，大到其电位和上述两个反应的电位相等时，反应才会发生，而这两种情况根本不可能发生，故这两个反应不可能发生。

同理，在阴极， H^+ 放电析出的电位较高，所以，在阴极上也不易发生以下反应：



以上三个反应不发生正是我们所希望看到的，因为这三个反应不仅无谓地增加电能消耗，而且由于生产的气体从电解液中逸出，电解液蒸发量增加，给生产现场带来酸雾。

2.1.1.2 阳极杂质在电解过程中的行为

前面已经讲过，铜阳极板含有一定量 Ni、Fe、Zn、Pb、As、Sb、Bi、Au、Ag、O 等杂质，这些杂质对电解精炼过程有很大影响。为了严格掌握操作条件和电解液的组成，控制阴极铜质量，必须了解各种杂质在电解过程中的行为。根据杂质的化学电位及溶解度，这些杂质可分为如下四类：

第一类 金、银、铂族及其化合物。这类杂质标准电位比铜更正，在阳极不进行化学