

前　　言

制造业和实业是衡量国家发达程度的重要指标,决定着国家发展的内生动力。技能人才是促进实体经济发展的主要群体,是实现“中国制造 2025”的重要因素,是我国成为制造强国的重要基础。只有建设好技能人才队伍,实体经济(如制造业)才会有更高质量的发展。党的二十大报告提出,深入实施人才强国战略,将大国工匠、高技能人才同科学家和科技领军人才同时纳入实施人才强国战略的重要位置。这充分体现了党和国家对大国工匠、高技能人才的高度重视。

基于此,广西现代职业技术学院智能冶金学院以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,落实立德树人根本任务,在校企“双元”合作的基础上,对接冶金专业标准,充分发挥课程课堂教学育人的主阵地、主渠道作用,构建了“冶金爱国、技能报国”的思政主线,以“理论+实践”为两翼,全面推进思想政治教育与技能实践有机融合的教学研究与探索。

教材充分挖掘、梳理现代冶金技术蕴含的思政元素,结合冶金技术发展史、冶金发展成就、冶金工业发挥的重要作用、冶金与生活、有色冶金、钢铁冶金、冶金新技术等方面典型案例,将家国情怀、工匠精神、技能成才、科技强国、创新创业、绿色理念等思政元素融入其中,在知识传授中实现价值引领,增强学生的专业认同感,提升学生的职业素养;通过科学理论教育和系统化的岗位群技能训练,培养高素质冶金技术技能人才,为成为能工巧匠、大国工匠打下基础,实现“价值塑造、知识传授、能力培养”协同联动,达到“润物细无声”的立体化育人目的。

本教材根据现代冶金技术类型及发展趋势分四大模块共 10 个项目。以走进冶金模块为开端,通过描述古今我国冶金在全球的领先地位,冶金与生活、工业的紧密联系以及冶金在生活、工业方面起到的巨大作用,唤起学生的专业好奇,激发他们学习冶金专业知识的欲望。将技术内容分为有色冶金、钢铁冶金及冶金新技术三大模块,涵盖了冶

金领域中主要金属的冶炼技术,内容以性质—用途—原料—原理—流程—实践为逻辑递进,由易到难,培养学生的逻辑思维,提升学生的技能水平及创新实践能力,达到知识、技能、能力及思想共同提升的目标。教材充分贯彻“书证融通、课证融通”,将冶金技术技能人才培养与冶金行业职业岗位要求相融合,将专业课程与职业技能相融合,实现专业人才培养目标与职业岗位要求相统一,教学内容与职业考证内容、职业岗位要求相融合。本教材既可作为高等院校教师开展冶金技术教学的教材或辅助工具书,也可作为学生培养冶金技术技能、冶金工业科普以及企业员工培训的教材。

本教材由广西现代职业技术学院雷玉办、林忠,贵州大学黄润担任主编,广西现代职业技术学院蓝光泽、石明芳、林信攀担任副主编。参加本教材编写的还有李义兵、杨广弟、李昌洲、贾菁华、孟征兵、梁锦鑫、冯阿强、梁育维、黄震海(企业专家)、刘福宽(企业专家)、王岩、李承伟、董明传、戴丽艳、韦后明、钟丽、覃永奔、宁发添。具体分工如下:雷玉办、刘福宽负责编写模块二项目一、模块四项目一及全文统筹,林忠、黄震海负责编写模块二项目二,黄润负责编写模块四项目一,蓝光泽负责编写模块二项目四,林信攀负责编写模块一项目一,石明芳负责编写模块一项目二,李义兵负责编写模块二项目三,杨广弟负责编写模块三项目一,李昌洲负责编写模块三项目二、项目三,其他人员配合完成素材的收集及微课的录制等工作,最后由雷玉办统稿与审读工作。在教材开发过程中,广西誉升锗业高新技术有限公司黄震海、广西金川有色金属有限公司刘福宽等企业专家全程参与教材体例的设计、内容的审定等工作,并提供了丰富的素材及现场一线材料,在此向有关作者和专家表示衷心的感谢。

本教材提供了丰富的教学资源,如微课等,微课视频二维码放置于本教材相关内容处,学生可扫码观看,同时免费配备了体现新时代职业教育特点的实训手册,共 21 个实践实训项目,融入增值评价,多元考核学生技能水平和综合素养。

限于编者的水平,书中难免有不妥和错误之处,敬请兄弟院校师生、同行专家和读者批评指正。

编者

2023 年 3 月



目 录

模块一 走进冶金

项目一 认识冶金	3
任务一 了解冶金基础知识	3
任务二 了解冶金基本流程	7
岗课赛证测试	12
项目二 冶金技术发展史	13
任务一 了解中国冶金技术发展史	13
任务二 了解世界冶金技术发展史	17
岗课赛证测试	21

模块二 有色冶金技术

项目一 铜冶金技术	25
任务一 认识铜的基本性质	25
任务二 认识铜的主要用途	27
任务三 了解铜的生产原料及分布	29
任务四 掌握铜的生产原理	31
任务五 掌握铜的生产工艺流程	38
任务六 完成铜的生产实践	43
岗课赛证测试	55

项目二 锌冶金技术	56
任务一 认识锌的基本性质	56
任务二 认识锌的主要用途	59
任务三 了解锌的生产原料及分布	60
任务四 掌握锌的生产原理	63
任务五 掌握锌的生产工艺流程	70
任务六 完成锌的生产实践	75
岗课赛证测试	85
项目三 铝冶金技术	86
任务一 认识铝冶金基础知识	86
任务二 认识铝的基本性质	88
任务三 认识铝的主要用途	90
任务四 了解铝资源及分布	91
任务五 掌握氧化铝生产技术与工艺	93
任务六 掌握铝电解生产技术与工艺	111
任务七 掌握铝冶金新技术	141
岗课赛证测试	144
项目四 铅冶金技术	146
任务一 认识铅的基本性质	146
任务二 认识铅的主要用途	149
任务三 了解铅的生产原料及分布	151
任务四 掌握铅的生产原理	152
任务五 掌握铅的生产工艺流程	160
任务六 完成铅的生产实践	170
岗课赛证测试	177

模块三 钢铁冶金技术

项目一 铁冶金技术	181
任务一 认识铁的主要性质及用途	181
任务二 了解铁的生产原料	184
任务三 掌握铁的生产原理	195
任务四 掌握高炉炼铁生产工艺流程	208
任务五 高炉生产常见故障及处理	212
岗课赛证测试	222
项目二 钢冶金技术	223
任务一 认识钢的主要性质及用途	223
任务二 了解钢的生产原料及分布	225
任务三 掌握钢的生产原理	228
任务四 掌握钢的生产工艺流程	232
岗课赛证测试	242
项目三 轧钢技术	243
任务一 认识轧钢技术	244
任务二 了解轧钢的基本原理	248
任务三 了解轧钢的主要设备	254
任务四 掌握轧钢工艺流程	256
任务五 轧钢的主要产品	257
岗课赛证测试	260

模块四 治金新技术

项目一 治金技术发展新方向	263
任务一 了解“双碳”目标下冶金发展新要求	264
任务二 掌握有色冶金技术发展新方向	269
任务三 掌握钢铁冶金技术发展新方向	272
岗课赛证测试	281

模块一
走进冶金



项目一 认识冶金

知识目标

1. 了解冶金的定义和基本概念,包括冶金过程中涉及的物理、化学原理。
2. 掌握冶金技术的主要分类,如钢铁冶金和有色金属冶金的区别与特点。
3. 熟悉冶金工业在国民经济中的重要地位和作用。

能力目标

1. 能够掌握不同类型冶金工艺的基本流程和主要步骤。
2. 能够分析冶金过程中各环节所涉及的化学反应和物理变化。
3. 能够运用所学知识解释冶金技术在工业生产中的应用。

素质目标

1. 激发对冶金行业的兴趣和探索精神,为未来深入学习冶金知识奠定坚实的基础。
2. 强化安全意识,严格遵守安全规范,保障自己和他人的安全。
3. 养成严谨的科学态度,为深入研究冶金技术奠定基础。

任务一 了解冶金基础知识

冶金是根据物理化学、热力学、动力学、传输原理和反应工程以及金属学等学科的基本原理,从矿石中提取金属,经精炼,再用各种加工方法制成具有一定性能的金属材料的过程。根据金属种类,冶金可分为钢铁冶金和有色金属冶金两种。有色金属冶金可分为轻金属冶金、重金属冶金、贵金属冶金和稀有金属冶金。从工艺流程角度,钢铁冶金可分为炼铁和炼钢。

一、冶金的定义及技术

冶金技术主要包括火法冶金、湿法冶金以及电冶金三种。

火法冶金是指在高温条件下,从冶金原料提取或精炼有色金属的过程。矿石或精矿中的部分或全部矿物在高温条件下经过一系列的物理化学变化,生成另一种形态的化合物或单质,这些化合物或单质分别富集在气体、液体或固体产物中,达到将所要提取的金属与脉石和其他杂质分离的目的。火法冶金包括干燥、焙烧、熔炼、精炼、蒸馏等过程。火法冶金过程所需的热能,通常依靠燃料燃烧来供给,也有依靠冶金过程中的化学反应来供给。比如,硫化矿的氧化焙烧和熔炼就无须燃料供热,金属热还原过程也是自热进行的。

湿法冶金是指在溶液中进行的冶金过程。湿法冶金温度不高,一般低于100℃。现代湿法冶金中的高温高压过程,温度也不超过200℃,极个别情况温度可达300℃。湿法冶金包括浸出、净化、制备金属等过程。用适当的溶剂处理矿石或精矿,使要提取的金属变成某种离子形态(阳离子或络阴离子)进入溶液,而脉石及其他杂质则不溶解,这样的过程叫作浸出。浸出后经沉淀和过滤,得到含金属(离子)的浸出液和由脉石矿物组成的不溶残渣(浸出渣)。对于一些难浸出的矿石或精矿,在浸出前通常需要进行预处理,使被提取的金属转变为易于浸出的某种化合物或盐类。例如,将要提取的金属转变为可溶性的硫酸盐进行硫酸化焙烧等,是常用的预处理方法。在浸出过程中,通常有部分金属或非金属杂质与被提取金属一道进入溶液,从溶液中除去这些杂质的过程叫作净化。制备金属是指利用置换反应、还原反应、电沉积等方法从净化液中将金属提取出来的过程。

电冶金是指利用电能从矿石或其他原料中提取、回收和精炼金属的过程。根据所利用电能效应的不同,电冶金可分为电热冶金和电化冶金。电热冶金是利用电能转变为热能进行冶炼的方法。从物理化学变化的角度看,电热冶金过程与火法冶金过程差别不大,两者的主要区别是冶炼时热能来源不同。电化冶金(电解和电沉积)是利用电化学反应,使金属从含金属盐类的溶液或熔体中析出的方法。前者(电解)称为溶液电解,如铜的电解精炼,可列入湿法冶金一类;后者(电沉积)称为熔盐电解,不仅利用电能的化学效应,而且将电能转变为热能,借以加热金属盐类使之成为熔体,可列入火法冶金一类。

从矿石或精矿中提取金属的生产工艺流程,常常既有火法过程又有湿法过程。即使是以火法为主的工艺流程,比如硫化锌精矿的火法冶炼,最后还需要通过湿法的电解精炼过程;而在湿法炼锌中,硫化锌精矿还需要用高温氧化焙烧对原料进行炼前处理。



通过观看“铝电解生产”微课,直观认识冶金的定义及技术。

冶金是一门研究如何经济合理高效地从矿石或其他原料中提取金属或金属化合物并进行加工处理,使之适于人类应用的技术科学。

二、冶金的重要性

材料在人类历史进程中具有重要的地位,材料发展与社会进步有着密切关系。金属材料是现代文明的基础。金属材料具有良好的导电性、导热性、延展性,其用量巨大,应用广泛。

我国非常重视冶金工业的发展。近年来,我国的钢产量连年居于世界前列。诚然,现代科技的进步推动了一些高科技新材料的诞生和应用,它们替代了部分金属材料。但是,金属材料在未来相当长的一段时期内,其优势和特性依然是其他材料所不可比拟和替代的。

现代冶金可以认为开始于 19 世纪前后,冶金学受到其他学科的影响而获得迅速发展。特别是在物理化学、热力学及工程学等方面取得的成就,促使冶金生产技术不断改进,出现了熔盐电解铝和水溶液电解有色金属的新方法。冶金方法不再局限于传统的碳还原法和氧化法,而开始使用电能并制造出能够产生高温和能控制气氛的电炉,在冶金过程中应用氧气,使用大型自动化炼铁高炉、氧气顶吹炼钢转炉等设备,运用真空冶金和闪速熔炼等新技术,推动冶金技术进入新的发展阶段。

钢铁工业是我国的基础性产业,是我国工业化发展的重要支柱产业,它与国民经济的不断发展有着密切的联系。现代社会的三大支柱为能源技术、信息技术、材料技术,有色金属及其合金是现代材料的重要组成部分。物质世界已发现的 118 种元素中,有色金属占三分之二以上,它们的应用遍及第一、第二、第三产业。有色金属的生产量和消费量是衡量一个国家综合实力的重要指标之一。

冶金工业是国民经济建设的基础,是国家综合实力和工业发展水平的衡量指标,它为机械、能源、化工、交通、建筑、航空航天、国防军工等各行各业提供原材料。现代工业、农业、国防及科技的发展,对冶金工业不断提出新的要求并推动着冶金学科和工程技术的发展。而冶金工业的发展又为人类文明的进步不断提供新的物质基础。

三、生活中的冶金

冶金与我们生活的各个方面密切相关,毫不夸张地说,离开冶金我们的生活将寸步难行。金属在人们的生活中是不可或缺的,人们的日常生活用品中基本上都有金属的存在,且金属的品种十分丰富。目前已经发现的元素有 118 种,而金属元素就有 90 种,例如铝、镁、钾、钠、钙、锶、钡、铜、铅、锌、锡、钴、镍、锑、汞、镉、铋、金、银、铂等,而绝大部分的金属是由冶金方法得到,这些金属与我们的生活密切相关。

1. 冶金与交通

交通业和冶金业都是国民经济和社会发展的战略性、基础性和先导性产业,而冶金材料是交通行业发展的基础。以冶金材料为代表的关键材料,在我国交通强国建设的进程中发挥了重要物质基础及战略支撑作用。

我国一系列交通发展成果的不断涌现,都离不开冶金材料的创新和突破。在运载交通工具向轻量化、高性能化快速发展的过程中,冶金材料产品品种不断增加、质量不断改善,生产工艺技术与体系逐步健全,满足了现代交通技术及工具创新发展的内在需求。

2. 冶金与建筑

住房相关的建筑行业作为钢铁的主要应用领域之一,它的发展推动着钢铁冶炼技术的不断探索和突破,带动着钢铁冶炼工艺、产品性能、生产规模等的持续提升,为钢铁行业发展提供了广泛的应用前景和强大的需求动力。与此同时,钢铁冶炼技术的发展也支撑着建筑行业的高质量发展,为建设更便捷、更可靠的日常出行基础设施和制造更快速、更安全的出行运输装备提供了关键的材料基础,推动住行的现代化发展。

人们居住的楼房与金属材料息息相关。建筑钢材是建筑用黑色金属材料和有色金属材料以及它们与其他材料所组成的复合材料的统称,一般指建筑类钢材中使用量最大的线材以及螺纹钢。建筑用金属材料是构成土木工程物质基础的四大类材料(钢材、水泥混凝土、木材、塑料)之一。

建筑行业主要采用黑色金属材料中的钢材,铸铁主要用作铸铁制品(如压力管等)。我国建筑用钢多数是采用平炉和氧气顶吹转炉冶炼的低碳钢(碳含量小于0.25%)、中碳钢(碳含量0.25%~0.60%)及低合金钢,并以沸腾钢或镇静钢工艺生产。其中,沸腾钢因冲击、时效、冷脆性能较镇静钢为差,使用时在某些结构中有所限制。半镇静钢接近镇静钢,其机械性能优于沸腾钢,成品获得率接近沸腾钢。半镇静钢在我国已推广使用。

四、冶金工业

冶金工业是指对金属矿物进行勘探、开采、精选、冶炼以及轧制成材的工业行业,一般分为黑色冶金工业和有色冶金工业两大类。黑色冶金主要指生铁、钢和铁合金(如铬铁、锰铁等)的生产。有色冶金指除黑色金属(铁、铬、锰)以外的所有金属的生产。另外,冶金工业还可以分为稀有金属冶金工业和粉末冶金工业。冶金工业是重要的原材料工业,为国民经济各部门提供金属材料,是经济发展的物质基础。我国钢铁工业发展迅速,大连、天津、上海等沿海城市发展钢铁工业,包头、太原、武汉、重庆、攀枝花等地发展一批大型钢铁和铁合金、耐火材料等辅助原料生产企业。在黑色冶金工业发展的同时,有色金属冶炼及加工产业迅速发展,辽宁、黑龙江、山东、河南、四川、贵州、甘肃等地先后建设了一批大型氧化铝厂、电解铝厂和铝材加工厂,湖南、江西、贵州、广西等地建立了大型的有色金属生产基地。我国钢铁行业取得了增长较快、结构优化、效益提高、节能的显著成绩,在国际钢铁界的地位不断提高和影响力不断扩大。



冶金工业生产过程实质是逐步将矿石中的杂质和脉石分离出来而金属不断富集的生产过程。冶金过程通常包括许多单元过程。例如,火法冶金通常包括原料准备、焙烧、熔炼、吹炼、蒸馏、火法精炼等单元过程;湿法冶金通常包括浸出、固液分离、净化、结晶、蒸馏、溶剂萃取、金属提取等单元过程。

冶金工业,尤其是钢铁工业,是国民经济的重要基础产业,是建设现代化强国的重要支撑。金属材料,尤其钢铁,之所以对人类文明有重要的作用,一方面,是由于它本身具有比其他材料远为优越的综合性能,诸如物理性能、化学性能、力学性能、工艺性能,能够适应科学技术方面和人们生活方面的各种要求;另一方面,是由于它在性能方面以及数量和质量方面具有巨大潜力,可供随时挖掘,能够随着人们日益增长的名目繁多的要求而不断地更新和发展。

任务二 了解冶金基本流程

一、冶金的方法及优缺点

冶金流程是指从矿石、精矿、二次资源或其他物料中提取主金属伴生元素或其化合物的物理化学过程。冶金方法主要有火法冶金、湿法冶金和电冶金三类。

1. 火法冶金

火法冶金的特点是温度高,温度在 700 K 以上。火法冶金工艺一般包括原料准备、焙烧、熔炼(吹炼)和精炼四大过程。

火法冶金过程发生的高温化学反应相当复杂,主要的反应类型有气—固相反应、气—液相反应、固—液相反应、液—液相反应、固—固相反应以及气—液—固三相之间的反应。

火法冶金的优点主要有:(1)高温下反应速度快,单位设备生产率和劳动生产率高;(2)能充分利用硫化精矿本身的能源,容易实现自热熔炼,产品单位能耗低;(3)锍及金属产物能很好地富集金、银等贵金属。火法冶金的缺点主要有:(1)存在高温含尘烟气污染问题,污染治理成本高;(2)难以处理低品位原料;(3)工作场地卫生条件差。

2. 湿法冶金

湿法冶金是将矿石、经选矿富集的精矿或其他原料与水溶液或其他液体相接触,通过化学反应等使原料中所含的有用金属转入液相,再对液相中的各种有用金属进行分离富集,最后以金属或其他化合物的形式加以回收的方法。湿法冶金的主要生产过程包括浸出、分离、净化、沉积和电解等。第一步,将矿石矿物中的有用金属组分溶解并转移到溶液中,或者将无用的组分溶解掉,从沉淀或不溶物中回收有用金属;第二步,从溶液中分离、富集或提纯各种有用物质;第三步,将有用成分以纯物质析出。

虽然火法冶金在冶金工业中占主导地位,但是火法冶金不适用于复杂矿石、表外矿

石和贫矿石,而湿法冶金适用,且湿法冶金是绿色冶金生产的有效途径。随着人们对环境保护的日益重视,人们越来越关注湿法冶金,并采用湿法冶金。在冶金工业中,火法和湿法过程常常是相辅相成的。许多矿石须焙烧、分解后再用湿法处理,或者经火法冶炼得到粗金属后再经电解精炼获得纯金属。因此,应该全面掌握这两种方法的原理,扬长避短,达到强化生产,综合利用矿产资源,提高经济效益的目的。

湿法冶金的优点:(1)有利于处理成分复杂的矿石,实现资源综合利用;(2)有利于处理品位比较低的贫矿石;(3)有利于环境保护;(4)有利于提高金属产品的纯度;(5)湿法冶金技术可应用于溶浸采矿。湿法冶金的缺点:(1)工艺流程相对较长;(2)单位生产能力相对较低;(3)有时能耗相对较高。

3. 电冶金

电冶金主要有以下两个特点:第一,发生电化学反应的反应物必须以带电状态或离子状态存在,虽然气体可以是带电的原子或分子,但大多数情况下,气态物质对组成电化学电池不是很方便,反应物只有溶解在离子固体或离子液体中,或者溶解在水这样的极性液体中才容易电离。也就是说,这些溶剂的基本功能是为带电物质提供一种它们能在其中存在的介质。第二,为使电化学反应在体系中连续发生,也就是使电流在回路中流动,阴、阳极之间必须存在电位差。要产生电位差,一种情况是两个电极上的电化学反应速度不同,造成电子供应和消耗不平衡,即两个电极表面的电位有差异;另一种情况是在两个电极之间加一个外电压。



通过观看“电解槽的结构”“熔盐的基本结构”“阳极效应”三个微课,进一步认识冶金的方法。

二、钢铁冶金典型流程

钢铁冶金是炼钢、炼铁工艺过程的总称。冶金工业生产的铁根据含碳量分为生铁(含碳量在 2.11% 以上)和钢(含碳量低于 2.11%)。

现代炼铁大部分采用高炉炼铁法,个别采用直接还原炼铁法和电炉炼铁法。炼钢主要是以高炉炼铁法炼成的生铁和直接还原炼铁法炼成的海绵铁以及废钢为原料,用不同的方法炼成钢。其基本生产过程是在炼铁炉内把铁矿石炼成生铁,然后以生铁为原料,用不同的方法炼成钢,再铸成钢锭或连铸坯。



高炉炼铁法是以焦炭为能源基础的传统炼铁方法。它与转炉炼钢法相结合,是目前生产钢铁的主要方法。由于高炉炼铁受能源焦炭的限制,在一些缺乏焦煤资源的国家和地区,经过长期的研制和实践,逐步形成了不同形式的非高炉炼铁法。

非高炉炼铁法是采用高炉炼铁工艺以外的方法的总称。它不用焦炭,用煤、燃油、天然气、电为能源基础。例如直接还原炼铁法,主要是指在冶炼过程中,炉料始终保持固体状态而不熔化,产品为多孔状海绵铁或金属化球团的方法。熔融还原炼铁法是用高品位铁精矿粉在高温熔融状态下直接还原冶炼钢铁的一种新工艺。新兴的直接还原电炉炼钢法使用规模较小,目前还在发展。

钢铁冶金流程分为长流程和短流程两大类。长流程是使用烧结矿和球团矿为主要原料,经炼铁工艺得到生铁水,再对生铁水进行炼钢。长流程钢铁冶金工艺流程如图 1-1-1 所示。短流程是以废钢为主要原料,直接进行炼钢。短流程钢铁冶金工艺流程如图 1-1-2 所示。

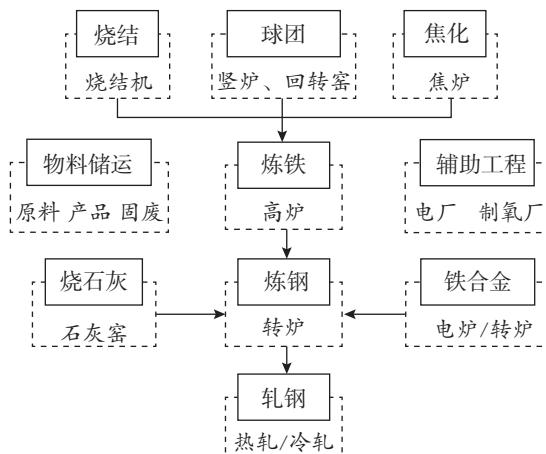


图 1-1-1 长流程钢铁冶金工艺流程



图 1-1-2 短流程钢铁冶金工艺流程



三、有色冶金典型流程

除铁、铬、锰以外的所有金属,统称为有色金属。有色金属的冶炼通常分为轻金属冶金、重金属冶金、贵金属冶金和稀有金属冶金。有色金属冶炼一般包括矿物分解与化合物制取、粗金属制取和金属精炼三大过程。

以下以重金属铜的冶炼为例,介绍其具体流程。从铜矿石和铜精矿中提炼铜的方法主要有火法和湿法两大类。

火法炼铜是将铜精矿和熔剂一起在高温下熔化,或直接炼成粗铜,或先炼成冰铜,然后再炼成粗铜。这种方法可以处理各种铜矿,特别是对一般硫化矿和富氧化矿很适用。火法炼铜的一般流程如图 1-1-3 所示。

湿法炼铜是在常温常压或高压下,用溶剂使铜从矿石中浸出,然后从浸出液中除去各种杂质,再将铜从浸出液中沉淀出来。湿法炼铜的一般流程如图 1-1-4 所示。

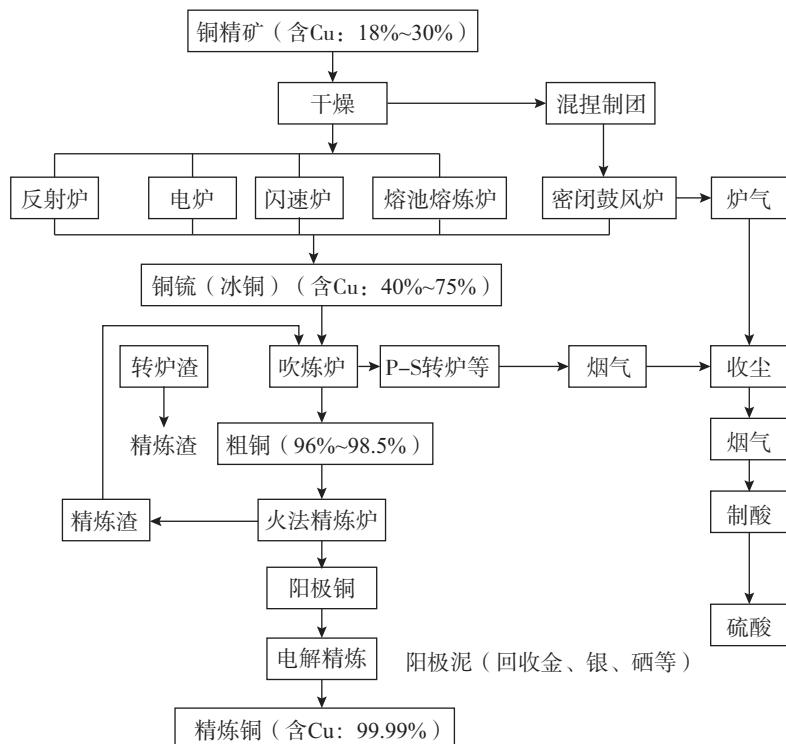


图 1-1-3 火法炼铜一般流程

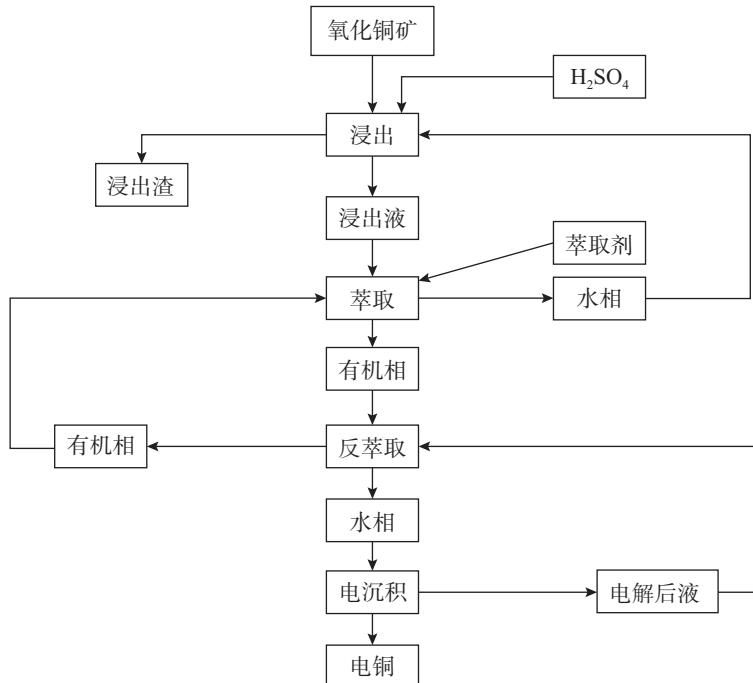


图 1-1-4 湿法炼铜一般流程



通过观看“火法冶金典型工艺过程”“铜冶金工艺”“锌冶金工艺”三个微课，进一步认识有色冶金的典型流程。

拓一拓

党的二十大报告提出：到二〇三五年，我国发展的总体目标是：经济实力、科技实力、综合国力大幅跃升，人均国内生产总值迈上新的大台阶，达到中等发达国家水平；实现高水平科技自立自强，进入创新型国家前列；建成现代化经济体系，形成新发展格局，基本实现新型工业化、信息化、城镇化、农业现代化。

冶金产业是国民经济支柱产业,也是保障国家战略金属资源安全的重点支撑产业,冶金产业高质量发展将为实现新型工业化、信息化、城镇化、农业现代化提供强有力的物质基础。

岗课赛证测试

一、选择题

1. 火法冶金是指在()条件下进行的冶金过程。
A. 低温 B. 高温 C. 强酸 D. 强碱
2. 湿法冶金是指在()中进行的冶金过程。
A. 熔融金属 B. 熔融炉渣 C. 溶液 D. 熔盐
3. 含碳量为()以上的铁称为生铁。
A. 2.11% B. 1.01% C. 1.66% D. 0.28%
4. 铜电解精炼产出的电铜铜含量可达()。
A. 99.99% B. 75% C. 96% D. 98.5%
5. 以下金属属于有色金属的是()。
A. 铁 B. 锰 C. 铬 D. 铜

二、简答题

1. 请简述什么是冶金。
2. 请简述冶金的重要性。
3. 请简述钢铁冶金流程。
4. 请简述有色金属冶金的一般过程。

三、计算题

1. 某钢铁厂每天需要消耗 1 000 吨含氧化铁 80% 的赤铁矿石, 该厂理论上每天可以炼出含铁 96% 的生铁多少吨?
2. 要炼出含 2% 杂质的生铁 2 000 吨, 需要含氧化铁质量分数为 80% 的赤铁矿石多少吨?

◆ 模块一 ◆
有色冶金技术



项目一 铜冶金技术

知识目标

1. 掌握铜的基本性质及用途。
2. 掌握炼铜生产过程中的主要设备的结构、操作及故障处理方法。
3. 掌握铜的生产工艺流程。

能力目标

1. 能够根据工艺原理完成流程操作。
2. 能根据虚拟仿真指导实践操作。
3. 能对炼铜工艺关键过程进行控制。

素质目标

1. 树立质量意识、环保意识、安全意识。
2. 树立一丝不苟、精益求精的工匠精神。
3. 养成爱岗敬业、团结协作的职业操守。

任务一 认识铜的基本性质

一、铜的物理性质

纯铜的颜色是玫瑰红色,铜的晶体结构为面心立方晶格,密度为 8.96 g/cm^3 ,热导率为 $394\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。 20°C 时铜的电阻率为 $1.673\text{ 0 }\mu\Omega\text{/cm}$,电阻率在 $1\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度系数为 0.006 81 ,熔点为 $1\ 083^\circ\text{C}$,熔化潜热为 212 kJ/kg ,比热容为 $384\text{ J/(kg}\cdot\text{C)}$,沸点为 $2\ 595^\circ\text{C}$,线膨胀系数为 $16.5\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,抗拉强度为 23×10^4

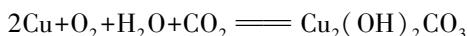
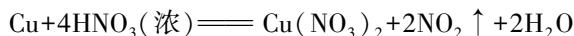
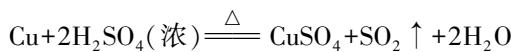
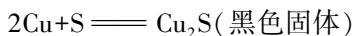
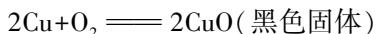


铜的物理化学性质

kPa, 弹性模量系数为 $(10.2 \sim 12) \times 10^4$ MPa, 刚性模量系数为 44 000 MPa。

二、铜的化学性质

虽然铜的化学活性比金的高,但是人们通常把铜归为一种化学活性低的元素。铀、金、铜的化学活性的差异与其在自然界中的矿物形态相关。在自然界中,铜主要以化合物的形式存在,只有少量的自然铜露出在矿石中。铜能与硫、氧气、卤素、硝酸和热的浓硫酸反应。在潮湿条件下铜发生“铜锈”反应,生成碱式碳酸铜。



三、铜的主要化合物及其性质

铜的主要化合物主要有氧化铜(CuO)、硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、氧化亚铜(Cu₂O)、氯化铜(CuCl₂)、硫化铜(CuS)、硫化亚铜(Cu₂S)。

1. 氧化铜(CuO)

氧化铜在自然界以黑铜矿的矿物形态存在,为黑色,无光泽。氧化铜是不稳定的化合物,在常压下加热时可分解($4\text{CuO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$)。当温度高于1 060℃时,氧化铜完全转变成氧化亚铜。这是因为在该温度下氧化铜的离解压力高于空气中氧的分压。由此可见,在火法冶炼的高温条件下,氧化铜难以稳定存在,存在的只有氧化亚铜。氧化铜易被H₂、C、CO等还原剂还原成金属单质铜。在冶炼过程中,氧化亚铜可以被其他硫化物和较负电性的金属如锌、铁、镍等,还原成金属单质铜。

2. 硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)

硫酸铜俗称胆矾,为蓝色晶体,可用热浓硫酸溶解铜,或在空气充足的情况下用热的稀硫酸溶解制得。胆矾在523 K温度下,可以逐步失水变成无水硫酸铜:
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4$

3. 氧化亚铜(Cu₂O)

氧化亚铜在自然界中以赤铜矿物形态存在。氧化亚铜依晶粒大小不同呈现的颜色各异,粉末状的氧化亚铜为洋红色,组织致密的氧化亚铜呈樱红色,并有金属光泽。氧化亚铜只有在空气中加热且温度高于1 060℃时才稳定,低于这个温度时部分氧化亚铜被氧化成氧化铜。在800℃长久加热时可以使Cu₂O几乎全部变成CuO。

氧化亚铜在高温下于空气中可离解成金属铜,但是只有加热到208℃以上,Cu₂O才能按 $2\text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow$ 反应式完全离解。因此可以认为,Cu₂O是高温下唯一稳定的铜的氧化物。

氧化亚铜易被H₂、C、CO等还原剂还原成金属铜。铁、锌等对氧亲和力很强的金属元素在加热时也可使氧化亚铜还原成金属铜。当Cu₂O与Cu₂S共热时产生交互反应生成金属铜(Cu₂S+2Cu₂O $\xrightarrow{\Delta} 6\text{Cu} + \text{SO}_2 \uparrow$)。该反应在450℃开始进行,在1100℃时完成,是冰铜吹炼成粗铜的基本反应。

氧化亚铜或氧化铜与氧化铁混合后加热700℃以上时生成铜的铁酸盐。在低温下铁酸铜(CuO·Fe₂O₃)稳定,而Cu₂O·Fe₂O₃在1100℃以上稳定。

铜的氧化物在与其他金属氧化物混合加热时也可生成化合物,如铝酸盐(Cu₂O·Al₂O₃)、硅酸盐(Cu₂O·SiO₂)等。在熔炼过程中,若有比Cu₂O碱性更强的金属氧化物存在,例如CaO、FeO,则Cu₂O可从上述的盐类中被置换出来,Cu₂O的这一性质有利于减少铜进入炉渣而造成损失。

4.氯化铜(CuCl₂)

氯化铜为共价化合物,无水氯化铜加热至773 K时可分解(2CuCl₂ $\xrightarrow{\Delta} 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2 \uparrow$)。很浓的氯化铜溶液呈黄绿色,浓氯化铜溶液呈绿色,稀氯化铜溶液呈蓝色。呈黄色是由于[CuCl₄]²⁻配合离子的存在,而呈蓝色是由于[Cu(H₂O)₄]²⁺配合离子的存在,两者并存时呈绿色。

5.硫化铜(CuS)

硫化铜在自然界中以铜蓝矿物形态存在,为绿黑色或棕黑色的无定形体。硫化铜是不稳定的化合物,在中性或还原性气氛中加热时,按4CuS=2Cu₂S+S₂式离解。该反应在400℃时,硫的蒸气压为133 Pa,而在500℃时即达66 660 Pa以上。所以,在熔炼过程中CuS难以稳定存在,其在熔化以前就已经分解。

6.硫化亚铜(Cu₂S)

硫化亚铜是蓝黑色无定形或结晶形物质,在自然界中以辉铜矿的矿物形态存在。常温时Cu₂S不被空气氧化,但加热到430~680℃时被氧化。Cu₂S的熔点为1135℃,在高温下,当将空气通入熔融的硫化亚铜时,硫化亚铜按Cu₂S+O₂=2Cu+SO₂式氧化。

由于铜对硫的亲和力大,在有足够硫(如FeS)存在的条件下,铜均以Cu₂S形态存在。正是由于这一特点,在铜锍吹炼过程中使FeS先氧化造渣,然后再将Cu₂S继续吹炼成粗铜。Cu₂S若与FeS及其他金属硫化物共熔,会结合生成合金铜锍。金属硫化物的这些特性是铜锍吹炼的理论基础。

任务二 认识铜的主要用途

铜在古代和现代都有重要作用,如古代青铜器的广泛使用,现代铜是电气工业等不

可或缺的材料。

一、铜在古代的应用

在古代常见的货币就是用铜做成的。在中国古代,铜是硬通货,有多少铜就值多少钱,所以铜钱的重量就是钱的多少,人们也主要通过看铜钱的大小、掂量其重量,从而估算其面值。

在古代,铜常用于制造兵器。中国从夏代起,即“以铜为兵”,商、周和春秋时期,是铜兵器的鼎盛时代,出现大量以青铜为材质制造的冷兵器,如铜投枪、铜矛、铜剑、铜刀、铜斧等。

铜还被用于制造礼乐器,如铜鼓、青铜器“马踏飞燕”、后母戊鼎等。在古铜器中,礼器数量最多,制作也最精美。

铜也是古代人们制作艺术品的常用材料,中国古代铜器的一个突出特征是制作工艺的精巧绝伦,显示出古代匠师们巧夺天工的创造才能。

二、铜在现代的用途

随着现代社会及经济的高速发展,铜被广泛应用于电气、轻工业、机械制造、交通运输、电子、邮电、军工等行业。

铜是一种导体,其导电率仅次于银,因此铜在电气、电子技术、电机制造等工业中应用最广、用量最大。铜的导热性能非常好,因此常被用于制造加热器、冷凝器和热交换器等。铜具有良好的延展性能,易成型和加工,在飞机、船舶、汽车等制造行业多用来生产各种部件。铜的耐腐蚀性较强,常规下,盐酸和稀硫酸对铜不起作用,在化学、制糖和酿酒工业中多被用来制造真空器、蒸馏器、酿造锅阀门及管道等。

实际上,铜除了以单质形式被使用外,铜的化合物也有广泛用途。铜能与锌、锡、铝、镍、铍等形成多种重要合金。黄铜(铜锌合金)、青铜(铜锡合金)可用于制造轴承、活塞、开关、油管、换热器等;铝青铜(铜铝合金)抗震能力很强,可用于制造需要强度和韧性的铸件;铜镍合金中的蒙乃尔合金以抗蚀性著称,多用于制造阀、泵、高压蒸汽设备;铍青铜(含铍铜合金)的力学性能超过高级优质钢,被广泛用于制造各种机械部件、工具和无线电设备。铜的化合物是电镀、原电池、农药、颜料、染料和触媒等工农业生产的重要原料。

三、铜基新材料

铜基新材料包含高精度铜板带、高端铜导体及铜合金线材等,广泛用于新能源、精密电子、5G 通信、智能家电及高端装备制造业等领域,光伏电池板镀铜、锂电池 PET 复



铜的神奇用途

合铜箔、高性能压延铜带箔和覆铜板已经被成功应用。

任务三 了解铜的生产原料及分布

一、铜矿及其分类

生产铜的主要原料为铜矿,此外,还需辅助原料熔剂(萤石、菱镁矿)、造渣料石英、氧化钙等,另外,还需要空气、燃料等。

其中,铜矿可以分为以下三类。

(1) 硫化矿,如黄铜矿(CuFeS_2)、斑铜矿(Cu_5FeS_4)和辉铜矿(Cu_2S)等。硫化矿是生产铜的主要原料,铜原料的90%来源于硫化矿。其中,分布最广的矿物是黄铜矿,其次是斑铜矿。

(2) 氧化矿,如赤铜矿(Cu_2O)、孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2]$ 、蓝铜矿 $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2]$ 、黑铜矿(CuO)等。

(3) 自然铜。自然铜在自然界存在量很少,对当今铜的生产意义不大。

除铜精矿外,废铜亦为精炼铜的主要原料之一,包括旧废铜和新废铜。旧废铜来自旧设备和旧机器,废弃的楼房和地下管道;新废铜来自加工厂弃掉的铜屑(铜材的产出比为50%左右)。一般废铜供应较稳定。废铜可以分为裸杂铜(铜品位在90%以上)、黄杂铜(含铜物料,如旧电动机、电路板)。由废铜和其他类似材料生产出的铜,也称为再生铜。

二、世界铜矿及产能分布

2021年世界铜储量为8.8亿吨,主要分布在美洲,合计储量占世界铜总储量的43.2%。其中,澳大利亚铜储量位居世界第二,占比为10.57%。中国虽然是世界最大的精炼铜产、销国,但铜储量仅占世界铜总储量的3.0%。

2021年,世界矿产铜产量为2109.6万吨,同比增长2.2%(矿产铜产量增量46.2万吨)。2021年世界矿产铜产能利用率为81.0%,较2020年下降2.3个百分点。世界矿产铜产量与储量分布基本一致,美洲矿产铜主产国家和地区产量占世界矿产铜总产量的47.0%。中国矿产铜产量占世界矿产铜总产量的9.1%。

智利是全球最大的铜生产国,约占全球铜产量的27%,拥有全球最大的两个矿山:埃斯康迪达(Escondida)铜矿和科亚瓦西(Collahuasi)铜矿。秘鲁是全球第二大铜生产国,其产量占全球铜总产量的10%。刚果民主共和国和中国并列第三,均占全球铜总产量的8%。中国除了作为主要的铜生产国外,还是主要的铜消耗国,消耗了全球54%的



铜金属的来
源

精炼铜。表 2-1-1 为 2021 年世界铜产量排名前十的国家。

表 2-1-1 2021 年世界铜产量排名前十的国家

国家	铜产量/万吨	占比/%
智利	560	27
秘鲁	220	10
中国	180	8
刚果民主共和国	180	8
美国	120	6
澳大利亚	90	4
赞比亚	80	4
印度尼西亚	80	4
墨西哥	70	3

三、我国铜矿分布特点

我国铜矿资源分布不均匀,主要分布在西南三江地区,长江中下游,东南沿海,秦祁昆成矿带,辽东、吉林、黑龙江成矿带,即我国的江西、云南、湖北、西藏、甘肃、安徽、山西、黑龙江等省区。这 8 个省区的铜矿基础储量约占全国铜矿基础总储量的 76.02%。江西铜矿的已占用储量最大,西藏铜矿的未占用储量最大。

我国铜矿资源的矿床规模、铜品位、矿床物质成分和地域分布等情况具有以下特点。

(1) 中小型矿床多,大型、超大型矿床少。铜矿储量大于 250 万吨以上的矿床仅有江西德兴铜矿田(524 万吨)、西藏玉龙铜矿床(650 万吨)、金川铜镍矿田(340 万吨)、东川铜矿田(500 万吨)。在已探明的矿产地中,大型、超大型矿床仅占 3%,中型矿床占 9%,小型矿床占 88%。

(2) 贫矿多,富矿少。我国铜矿平均品位为 0.87%,品位大于 1% 的铜储量约占全国铜矿总储量的 35.9%。在大型铜矿床中,铜矿品位大于 1% 的铜储量仅占 13.2%。

(3) 共伴生矿多,单一矿少。在 900 多个矿床中,单一矿仅占 27.1%,综合矿占 72.9%,具有较大综合利用价值。许多铜矿山生产的铜精矿含有可观的金、银、铂族元素、铜、镓、锗、铊、铼、硒、碲以及大量的硫、铅、锌、镍、钴、铋、砷等元素,它们存在于各类



铜矿及多金属矿床中。

拓一拓

习近平总书记在党的二十大报告中提出，“推进各类资源节约集约利用”“健全资源环境要素市场化配置体系”。在中央全面深化改革委员会第二十七次会议上，习近平总书记强调：“要完整、准确、全面贯彻新发展理念，坚持把节约资源贯穿于经济社会发展全过程、各领域，推进资源总量管理、科学配置、全面节约、循环利用。”贯彻好这些重要要求，我们必须坚持节约优先，促进资源科学配置和高效利用。

铜矿资源虽然储量大，但它是一种不可再生资源，为此我们要珍惜资源，节约资源，通过努力学习技术，提升铜矿资源的利用率。

任务四 掌握铜的生产原理

理论指导实践，铜的生产过程同样是基于特定原理进行的。铜生产过程中涉及的原理主要有熔炼原理、吹炼原理、火法精炼原理、炉渣贫化原理、电解精炼原理。

一、熔炼原理

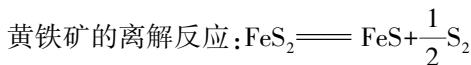
1. 熔炼的目的

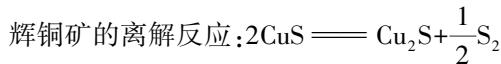
铜矿是含硫化铁较多的矿物，且矿石品位较低。例如黄铜矿，其精矿品位有的低到10%左右，而含铁量可高达30%以上。如果采用只经过一次熔炼提取金属铜的方法，必然会产生大量含金属高的炉渣，造成金属的大量损失。因此，为了尽量避免金属的损失，工业实践首先要经过富集熔炼，即造锍熔炼，使金属与一部分铁及其他脉石等分离，再通过其他工序进一步处理。通过造锍熔炼实现了杂质初步分离及金属进一步富集。

2. 熔炼过程的物理化学变化

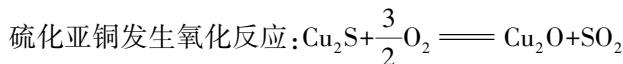
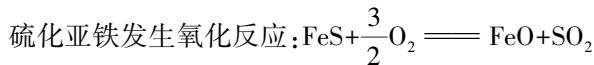
高温熔炼过程中，铜矿的物理变化主要体现为物理状态发生改变，例如矿物形状大小的改变，由大颗粒变为小颗粒，也有可能是小颗粒变为大颗粒；水分的蒸发，矿物含有一定的水分，在高温条件下，矿物中的水分迅速挥发进入烟气。而铜矿的化学变化主要体现在以下四个方面。

(1) 高价硫化物的分解。





(2) 硫化物的氧化反应。



(3) 金属氧化物与金属硫化物发生交互反应。

例如,二硫化亚铁与三氧化二铁发生交互反应生成四氧化三铁: $\text{FeS}_2 + 16\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 11\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow$; 硫化亚铜与氧化亚铜发生交互反应生成铜: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2 \uparrow$ 。

(4) 造锍反应和造渣反应。

造锍反应,即硫化亚铜与硫化亚铁反应生成铜锍: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ 。

造渣反应,即氧化亚铁与二氧化硅反应生成渣: $\text{FeO} + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

通过造锍反应生成的铜锍成为吹炼工序的原料,通过造渣反应,杂质得以去除。

二、吹炼原理

1. 吹炼的目的

通过造锍熔炼将硫化铜精矿变成铜锍。铜锍是金属硫化物的共熔体,它是生产铜的中间产物,仍然需要对其进一步处理。

铜锍的主要单质成分除了 Cu、Fe、S,还含有少量的 Ni、Co、Pb、Zn、Sb、Bi、Au、Ag、Se 等元素及微量 SiO_2 ,此外,还含有 2%~4% 的氧。铜锍中的 Cu、Pb、Zn、Ni 等有色重金属一般以硫化物的形态存在。铜锍中 Fe 的物相主要是 FeS,也有少量以 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ 形态存在。因此,铜锍吹炼过程主要有以下三个目的。

第一,在高温和氧化气氛中通过吹炼除去其中的铁和硫,以得到铜含量更高的粗金属。

第二,通过造渣和挥发进一步除去杂质,降低铜中的有害杂质,以防或减少这些杂质进入粗铜。

第三,使金、银等贵金属进一步富集,以便在电解精炼中回收。

2. 吹炼过程的物理化学变化

(1) 硫化物的氧化反应。

铜锍的主要化合物成分是 FeS 和 Cu_2S ,此外,还含有少量其他金属硫化物和铁的氧化物。通常使铜锍中的硫化物发生氧化反应以除去。

第一种情况,硫化物直接被氧化成硫酸化合物: $\text{MeS} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MeSO}_4$ (Me 指金属元素,下同)。

第二种情况,硫化物被氧化成金属氧化物和二氧化硫: $\text{MeS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{MeO} + \text{SO}_2$ 。

第三种情况,硫化物被氧化成金属和二氧化硫: $\text{MeS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Me} + \text{SO}_2$ 。

实际上,金属硫酸化合物在吹炼温度下不能稳定存在,即硫化物不会被直接氧化成硫酸化合物,它是分两步进行的。

第一步:金属硫化物被氧化成金属氧化物和二氧化硫。

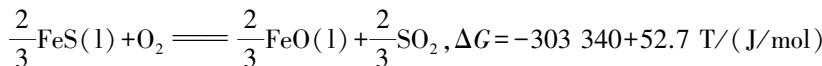
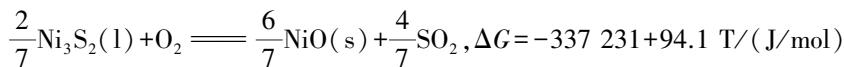
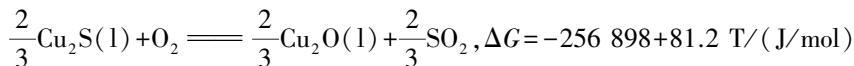
第二步:第一步反应生成的金属氧化物与硫化物进一步反应生成金属和二氧化硫,总反应为 $\text{MeS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Me} + \text{SO}_2$ 。

(2) 硫化物反应顺序的判断。

在实际生产中,氧化物和硫化物是交互反应的。硫化物的氧化反应随着反应条件的改变而发生不同的反应,可以通过以下方式对铜锍中硫化物的氧化顺序进行判断。

第一种方法,计算反应式的吉布斯自由能,吉布斯自由能越小的越容易优先反应。

Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 FeS 三种硫化物的吉布斯自由能计算如下:



第二种方法,根据标准吉布斯自由能图判断。

绘制标准吉布斯自由能与温度的关系曲线图,横坐标为温度,纵坐标为标准吉布斯自由能。根据吉布斯越负越优先反应的原则,在图中的体现就是越在下方越优先反应, Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 FeS 三种硫化物的标准吉布斯自由能与温度的关系曲线如图 2-1-1 所示。

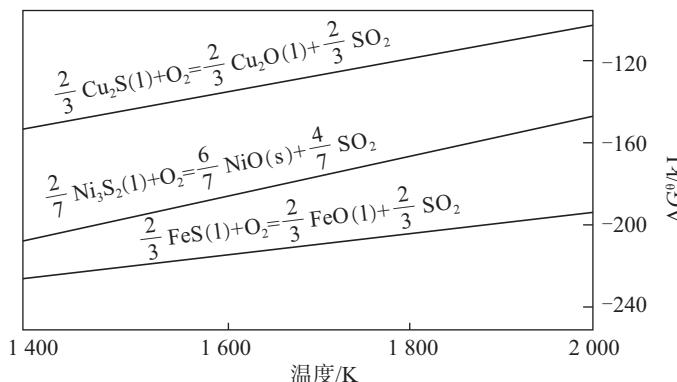


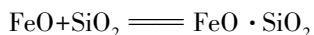
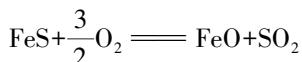
图 2-1-1 Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 FeS 三种硫化物的标准吉布斯自由能与温度的关系曲线图

通过分析比较,可以判断三种硫化物发生氧化反应的先后顺序是: FeS 、 Ni_3S_2 、 Cu_2S 。

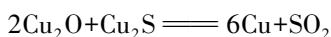
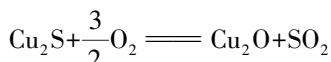
(3) 吹炼过程的阶段性。

由于只要有 FeS 存在的情况下, 铜金属硫化物与氧化物反应生成金属的过程就不会发生, 因此吹炼过程可以明显地分为两个阶段, 即 FeS 几乎全部被氧化后, Cu_2S 才开始被氧化。吹炼过程有以下两个周期。

造渣期: 硫化亚铁与空气中的氧气发生反应生成氧化亚铁和二氧化硫。生成的氧化亚铁与加入的熔剂二氧化硅发生反应生成熔点较低的化合物进入渣中。



造铜期: 硫化亚铜与氧气反应生成氧化亚铜, 氧化亚铜又立即与硫化亚铜发生反应生成铜。



通过吹炼工序得到粗铜产品, 其铜含量一般为 98%~99.5%, 其余为硫、氧、铁、砷、锑、锌、锡、铅、铋、镍、钴、硒、银和金等杂质。这些杂质的存在对铜的性质产生各种不良影响。砷、锑、锡会降低铜的导电率, 砷、铋、铅、硫会导致热加工时型材内部产生裂纹, 铅、锑、铋则使冷加工性能变坏。总之, 杂质的存在降低了铜的使用价值。但有些杂质如金、银等, 具有使用价值和经济效益, 需要回收和利用。为了满足铜的各种使用要求, 需要将粗铜精炼提纯。

三、火法精炼原理

1. 火法精炼的目的

(1) 除去铜中的杂质, 提高纯度, 使铜含量在 99.95% 以上。

(2) 从铜中分离回收有价值的元素, 提高资源的综合利用率。从铜精炼的副产品中回收金、银, 是贵金属的重要生产途径。

2. 除杂原理

粗铜火法精炼主要分鼓风氧化和还原两部分。铜中有害杂质除去的程度主要取决于氧化过程, 而铜中氧的排除程度则取决于还原过程。

(1) 氧化过程。

氧化精炼的基本原理是铜中多数杂质对氧的亲和力大于铜对氧的亲和力, 且杂质氧化物在铜中的溶解度很小。理论上当将空气通入铜熔体时杂质优先被氧化而除去。



但铜是粗铜的主体,杂质浓度较低,根据质量作用定律,因此首先被氧化的是铜:
$$4\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$$

生成的 Cu_2O 立即溶于铜液中,并与杂质元素发生置换反应:
$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{M} \longrightarrow 2\text{Cu} + \text{MO}$$
(M 指杂质元素)。由于杂质氧化为放热反应,温度升高时平衡常数 K 值变小,因此氧化精炼时温度不宜太高,一般为 $1150\sim1170^\circ\text{C}$ 。铜中残留杂质的浓度还与渣中该杂质氧化物的活度呈正比,为此,须选择适当的熔剂,并及时扒渣,以降低渣相中杂质氧化物的活度。

(2) 还原过程。

经氧化精炼后,铜液含有 $0.5\%\sim1.0\%$ 的氧,在凝固时以 Cu_2O 形态析出,分布于铜的晶界上,对电解精炼造成危害。铜中含氧过多会使铜变脆,延展性和导电性都变差,因此需要进行还原脱氧。常见的还原剂有柴油、天然气、液化石油气、氨气等。这些还原剂均属于碳、氢化合物,与 Cu_2O 发生下列还原反应:

- ① $\text{H}_2(\text{g}) + [\text{O}] \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ② $\text{C}(\text{g}) + [\text{O}] \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$
- ③ $\text{CO}(\text{g}) + [\text{O}] \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- ④ $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3[\text{O}] \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

在还原作业温度下,上述反应都向右进行。

若铜中含氢过多,在铸成的阳极板内会有气孔,对电解精炼非常不利。若制成铜线锭,则在加热时铜中的氢会与 Cu_2O 作用产生水蒸气,使铜变脆,发生龟裂(氢病),机械性能变差。因此,还需要将过剩的氢进行脱除。

为了降低铜中的含氢量,可以采取防止过还原和严格控制铸锭温度的方法。过还原时,由于铜水含氧量极少,引起含氢量急增。所以精炼时含氧量一般控制在 $0.05\%\sim0.2\%$,铜线锭含氧量为 $0.03\%\sim0.05\%$ 。铸锭温度应尽可能低($1100\sim1140^\circ\text{C}$),因为氢在铜水中的溶解度随温度升高而急剧增大。

四、炉渣贫化原理

1. 炉渣贫化的目的

现代的强化熔炼工艺为了产出高品位的铜锍,通常控制高的氧势,以及在铜锍吹炼造渣期采用更高的氧势。这样产生的熔炼渣和吹炼渣势必含有大量的 Fe_3O_4 ,导致渣中机械夹杂和溶解的铜损失增多,渣含铜量往往在 1% 以上。若不处理,将导致铜损失增大。因此,需要强化熔炼和对吹炼的炉渣进行贫化处理,其中的铜回收以后才能弃去。

2. 贫化处理的方法及原理

(1) 电炉贫化原理。

影响渣含铜的最根本原因是炉渣中 Fe_3O_4 的含量,因为 Fe_3O_4 直接影响锍滴在渣中沉降的条件,如黏度、密度及渣锍界面张力。降低炉渣中 Fe_3O_4 的含量,就可以减少铜的氧化损失,从而降低渣含铜。可以通过电炉贫化降低炉渣中的 Fe_3O_4 含量。电炉贫

化过程中发生如下反应: $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} \rightleftharpoons 10\text{FeO} + \text{SO}_2 \uparrow$ 。此反应为吸热、有气体产物产生的反应,根据化学平衡原理,提高反应温度、加入适量的 SiO_2 或降低 SO_2 分压,反应向右边进行,从而对 Fe_3O_4 的减少起到有效的作用。

(2) 磨浮法处理炉渣原理。

磨浮法贫化处理炉渣的基本原理是基于炉渣中的硫化物相在充分缓冷的过程中能析出硫化亚铜晶体和金属铜颗粒,然后经破碎与细磨可以机械地分离开来,并借助于它们与渣中其他造渣组分在表面物理化学性质上的差异,浮选出硫化物渣精矿,再返回熔炼过程,当产出的浮选渣尾矿含铜 0.3%~0.35% 时,就可以作弃渣处理。

生产实践表明,炉渣的缓慢冷却速度对炉渣中析出铜矿物晶粒的大小有很大的影响。水淬骤冷时大部分含铜晶粒小于 5 μm ,这种微粒很难与炉渣本体分开。有资料显示,炉渣在相变温度 1 080°C 以上停留时间较长,有利于铜颗粒长大,故在 1 000°C 以上进行缓冷时,冷却速度以不大于 3°C/min 为佳,在 1 000°C 以下可以喷水加速冷却。

拓一拓

守正创新、奋力前行。技术的创新、科技的进步,是资源循环利用的推进剂。就如党的二十大报告提出的,只有自信自强、守正创新,踔厉奋发、勇毅前行的精神品质,才能为建设现代化国家、推进中华民族伟大复兴贡献自己的力量。

五、电解精炼原理

1. 电解精炼的目的

由于火法精炼得到的阳极铜纯度依然不能满足铜更广泛的使用要求,因此需要对阳极铜进一步处理,以期进一步降低阳极铜中的杂质含量。利用电解方法可以实现这个目的。电解的实质是将电能转化为化学能。根据电解方式的不同,电解可以分为两类。一类是电解沉积,是指采用不溶性阳极,从浸出或经净化的溶液中提取纯金属;另一类是电解精炼,是指采用可溶性阳极,从粗金属、合金或其他冶炼中间产物(如锍)中提取纯金属。电解铜的生产属于电解精炼。

2. 电解精炼的特点

电解精炼是一种可溶性阳极电解,主要有以下两个特点。

(1) 阳极为粗金属、合金或锍,电解时阳极上欲精炼的金属及其较负电性杂质被氧化溶入电解液中,而在阴极还原析出的只有欲精炼的金属,那些较负电性杂质由于析出



电解精炼的目的及过程

电位更负而不析出。

(2) 随着电解过程的进行,较负电性杂质在电解液中不断积累,破坏了正常的电解条件,因此,需要定期将一部分电解液抽出净化和回收有价值的成分,并且还要定期更换新阳极。

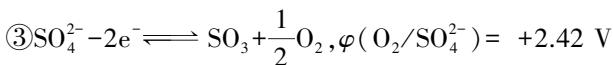
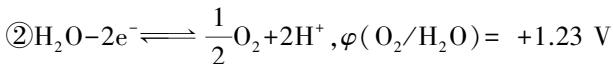
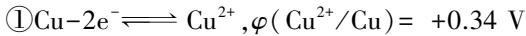
铜的电解精炼是将火法精炼的铜浇铸成阳极板,用纯铜薄片(也称始极片)或不锈钢板作为阴极,阴、阳极相间地装入电解槽中,用硫酸铜和硫酸的混合水溶液作电解液,在直流电的作用下,阳极上的铜和电位较负的贱金属溶解进入溶液,而贵金属和某些金属(如硒、碲)等不溶,成为阳极泥沉于电解槽底。溶液中的铜在阴极上优先析出,而其他电位较负的贱金属不能在阴极上析出,留于电解液中,待电解液定期净化时除去。这样,阴极上析出的铜纯度很高,称为阴极铜或电解铜。

3. 电解精炼的电极反应

在未通电的情况下,铜电解液存在以下离子平衡:

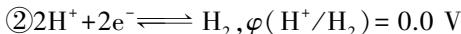
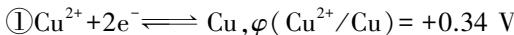


在通直流电的情况下,各种离子做定向运动,在阳极上可能发生下列反应,并可计算出各反应的电位(φ)。



从计算结果可以看出, H_2O 和 SO_4^{2-} 的标准电位值很大, 在正常情况下它们不可能在阳极上发生放电反应。氧的析出具有相当大的超电压。因此, 在铜电解精炼过程中不可能发生析出氧气的反应。只有当铜离子的浓度达到极高或电解槽内阳极严重钝化, 并且槽电压升高至 1.7 V 以上时, 才可能有氧气在阳极上析出。因而阳极上只可能有 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ 反应, 即铜在阳极上溶解为铜离子的反应。在阳极上, 电位更负者优先析出。

在阴极上, 可能发生下列反应:



在阴极上, 铜的析出电位较氢为正, 加之氢在铜上析出的超电压值很大, 故只有当阴极附近的电解液中铜离子浓度极低, 且由于电流密度过高而发生严重的浓差极化时, 在阴极上才有可能析出氢气。在阴极上, 电位更正的离子优先析出。

综上所述, 铜电解精炼过程中, 两极上的主要反应是铜在阳极上的溶解和铜离子在阴极上的析出, 因而实现了铜纯度的进一步提升。

任务五 掌握铜的生产工艺流程

一、原料预处理

原料预处理是铜冶金生产的第一道工序,生产铜的原料除了铜矿,还有熔剂、造渣剂、燃料等辅助原料。这些原料进入熔炼工序之前需要经过特定的处理。以艾萨炉熔炼为例,原料需要进行以下处理:首先,对原料进行取样分析成分,然后计算出各个组分的含量,接着进行混合,混合均匀后进行制粒,使其达到入炉的粒度和成分要求。

二、铜精矿熔炼

熔炼是铜冶金生产的第二道工序,是实现铜精矿到铜锍转变的工序,是火法炼铜不可或缺的工序。

1. 熔炼的传统方法

铜的传统熔炼工艺主要有密闭鼓风炉、反射炉和电炉。主要区别在于熔炼的主要设备、化学反应过程有差异,但本质上都是使铜精矿发生氧化反应,目前这三种熔炼方法均不是主流工艺,因此不做过多介绍,可以通过表 2-1-2 了解这三种熔炼方法。

表 2-1-2 传统熔炼方法对比

	密闭鼓风炉	反射炉	电炉
原料	混捏精矿,水分为 14%~16%	浮选精矿颗粒,水分低于 5%~6%	制粒、干燥,水分低于 1%~3%
燃料	焦炭	烟煤、重油、天然气	无
冰铜品位	25%~30%	20%~30%	55%~65%
渣含铜量	较高	较低	较低
脱硫率	40%~50%	20%~50%	5%~40%
优点	流程简化,投资少,建设快	熔炼炉寿命长,生产率高,易于操作,对燃料和原料的适应性大	烟气量少,可处理难熔炉料,有效利用电能,热利用率高,有价金属的回收率高
缺点	床能率较低,冰铜品位低,SO ₂ 难以被经济回收	占地面积大,建设费用高。热效率低,燃料消耗高,烟气量大,易造成环境污染,但 SO ₂ 含量低(约 1%)	燃料消耗高,耗电量大,生产成本高,脱硫率低

2. 熔炼的现代方法

传统熔炼工艺的生产效率低、烟气难以有效回收等问题推动冶炼工艺的改进,逐渐衍生出现代熔炼工艺。现代熔炼工艺主要有熔池熔炼法和闪速熔炼法。熔池熔炼法能有效利用富氧鼓风,将炉料直接加入鼓风搅动的熔池中并迅速完成气、液、固相间反应。根据鼓入的风口位置不同,熔池熔炼分为侧吹、顶吹、底吹三种方式(图 2-1-2)。顶吹熔池熔炼法,例如艾萨(ISA)法、奥斯麦特法、三菱法、顶吹旋转转炉法(TBRC),即将富氧空气从炉顶的喷枪鼓入,使熔体在翻腾中发生反应。侧吹熔池熔炼法,例如诺兰达法、瓦纽科夫法、特尼恩特法、白银法,即将富氧空气从设于侧墙的风嘴鼓入,使炉料在熔池内发生熔化、氧化反应。底吹熔池熔炼法,例如我国的水口山法,即将氧气从炉底直接鼓入熔体,从而使熔池剧烈搅动发生反应。熔池熔炼法优点明显。一方面,富氧空气的鼓入可在短时间内促进炉料与空气快速发生反应,熔炼能力强大。另一方面,对原料的水分和形状要求相对较低,熔炼时的烟尘率较低,且熔池可通过分区来控制不同的氧势位。不过此方法的对喷嘴、喷枪及冶金炉等设备有严格的要求,设备较易损坏。

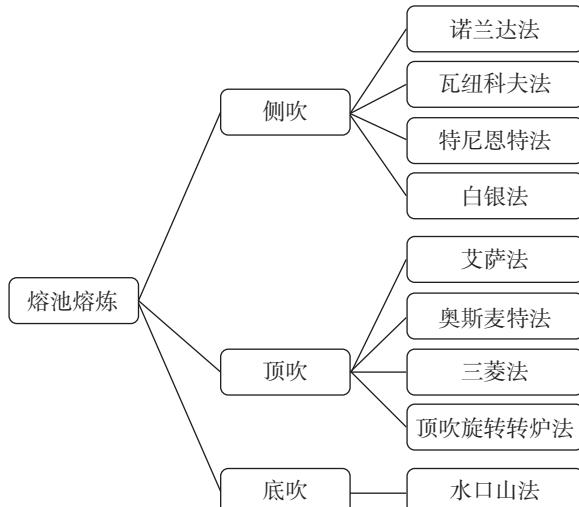


图 2-1-2 熔池熔炼方法

闪速熔炼法的基本原理是将预热空气和颗粒很小的干燥精矿以一定比例加入反应塔顶部的精矿喷嘴中,在喷嘴内空气和精矿迅速混合以悬浮状态垂直喷入反应塔内,当炉料布满反应塔截面后立即燃烧。闪速熔炼结合了强化扩散和强化热交换,熔炼过程的生产力显著提高。闪速炉渣中 Fe_3O_4 的含量较高,渣含铜量为 1%~3%,因此需要对炉渣进行处理。一般采用电炉贫化法或选矿法提取金属铜。目前,闪速熔炼法常用的



方法是奥托昆普闪速熔炼法和因科(INCO)闪速熔炼法。

闪速熔炼的优点也比较明显。一是由于充分利用铜精矿的表面积,焙烧和熔炼两道工序在一次作业中完成,流程短,生产效率高。二是充分利用精矿中硫和铁的氧化热,燃料消耗较少,热效率高。三是生产的冰铜品位高,脱硫率易控制,烟气中 SO_2 浓度高,可将 SO_2 制酸以减少污染等。不过,该方法也存在缺点:一是对原料有要求,即铜精矿要充分干燥,熔剂需粉碎;二是炉渣含铜高,烟尘率高;三是设备投资大,所需辅助设备多,因此基本为大型工厂所用。

3. 熔炼的主要设备

熔炼设备主要有主体熔炼设备、除尘设备、进料设备、余热锅炉等。

三、铜锍的吹炼

1. 吹炼的方法

传统意义上,企业一般使用 PS 转炉(卧式碱性炉衬转炉)作为吹炼设备,相应的配套设备有加熔剂设备、烟罩、传动系统、供风系统和排烟系统。至 20 世纪 90 年代,“双闪”(闪速熔炼—闪速吹炼)工艺问世后,部分大型企业逐步采用此方法,并取代传统转炉吹炼方法。“双闪”工艺对原料要求严格,在闪速熔炼前须将铜精矿干燥(含水率控制在 0.3% 以内),在闪速吹炼前须将熔炼的冰铜粒化,再采用立式磨制成冰铜粉后,才可实施吹炼步骤。相对于传统冰铜的液态吹炼方式,这种工艺可使耗水量减少约 75%,硫的回收率可高达 99.9%。

2. 铜锍吹炼工艺过程

吹炼过程分周期性进行,整个作业分为造渣期和造铜期两个周期。在造渣期,从风口向炉内熔体中鼓入空气或富氧空气,铜锍中的 FeS 被氧化为 FeO 和 SO_2 ,生成的 FeO 再与加入的石英熔剂中的 SiO_2 发生造渣反应。造铜期结束停止送风时,熔体分成两层,上层炉渣定期排出,下层为白锍。在造铜期,白锍与鼓入的空气中的氧气发生反应,生成粗铜和 SO_2 ,粗铜送入下道工序进行精炼。在造渣期和造铜期,烟气经余热锅炉进入电收尘,收尘处理后的烟气经高温风机送到硫酸系统,实现资源的循环利用及能量的回收。

吹炼低品位(小于 60%)的铜锍时,反应过程放出的热量足以维持在 1 200℃ 的高温,从而实现自热吹炼,但需要加入冷料控制炉温以防止内衬耐火材料因过度受热而缩短寿命。用空气吹炼高品位铜锍时,吹炼过程所产生的热量难以维持高温实现自热吹炼,可以鼓入富氧空气,减少烟气带走的热量。富氧熔炼可以缩短吹炼时间,提高日吹炼炉数和单位生产能力。

3. 铜锍吹炼的主要设备

铜锍吹炼的主要设备有转炉、除尘系统、余热回收系统、鼓风系统等。

4. 转炉吹炼的缺点

转炉吹炼过程存在显著的缺点,倒入铜锍、吹炼倒渣和倒出粗铜产物三个操作过程的循环,造成大量的热能损失,烟气产出量与烟气成分波动比较大,使硫酸生产条件难以稳定,同时使锅炉产气不稳定,导致余热发电机组运行不稳定,开、停机频繁。

四、粗铜的火法精炼

火法精炼炉一般有固定式精炼反射炉、倾动式精炼炉及回转式精炼炉。其中,回转式精炼炉的精炼效果较好,产品质量较高,节能且生产成本较低,具有良好的经济效益。

1. 火法精炼炉的优缺点

(1) 反射炉的优缺点。

优点:反射炉是火法精炼的主要设备,是一种表面加热的膛式炉,结构简单、操作容易,既可以处理冷料,也可以处理热料,可以烧固体燃料、液体燃料或气体燃料。反射炉容积、炉体尺寸可大可小,处理量可以从1吨变化到400吨,适应性强。处理冷料较多的工厂和规模较小的工厂多采用反射炉生产阳极铜。

缺点:氧化、还原插风管,推入渣、放铜等作业全部是手工操作。劳动量和劳动强度大,劳动条件差,难以实现机械化和自动化。炉体气密性差,散热损失大,烟气泄漏多,车间环境差。耐火材料用量多,风管及辅助材料消耗大。炉子内铜液搅动循环差,操作效率低。

(2) 倾动式精炼炉的优缺点。

优点:炉膛具有反射炉炉膛的形状,断面合理,受热面积大,热交换条件好,炉料熔化速度快。配备有两个加料门,铜料能快速均匀地加到炉腔各部位,冷、热料都适合处理。侧墙装有固定风管,倾转炉体可使风口埋入液面下进行氧化还原作业,不需要插风管操作。渣口开在侧墙上,倾转炉体可以撇出炉渣。侧墙上开有放铜口,倾转炉体可放出铜水,流量调节较为灵活。机械化程度高,取消了繁重的人工操作,劳动生产率高。

缺点:炉体形状特别,结构复杂,加工困难,投资成本高。倾转炉体时,重心偏移,处于不平衡状态工作,倾转机构一直处于受力状态。炉体倾转后,影响炉顶、炉墙的稳定性,当炉墙、炉顶烧损后,影响更大。在倾转炉体时,排烟口不与炉体同心转动,密封较困难。以上缺点影响了倾动炉的推广和发展,目前只有少数杂铜冶炼厂采用这种炉型。

(3) 回转式精炼炉的优缺点。

回转式精炼炉炉体上配置有2~4个风管、1个炉口和1个出铜口,可作360°回转。回转式精炼炉具有以下优点:

①炉体结构简单,机械化、自动化程度高,取消了插风管、扒渣出铜等人工操作,在处理杂质含量低的粗铜时可以实现程序控制。

②炉子容量从100吨变化到660吨,处理能力强,技术经济指标好,生产率高。

③取消了插风管、扒渣等作业,辅助材料消耗减少。

④回转炉密闭性好,炉体散热损失小,燃料消耗低。

⑤炉体密闭性好,用负压作业,漏烟少,减少了环境污染。

缺点:与反射炉相比,回转炉由于熔池深、受热面积小、化料慢,因此不适宜处理冷料,适合处理热料。

2. 火法精炼的主要设备

火法精炼的主要设备有反射炉、回转式精炼炉、倾动式精炼炉、圆盘浇注机等。

五、阳极铜的电解精炼

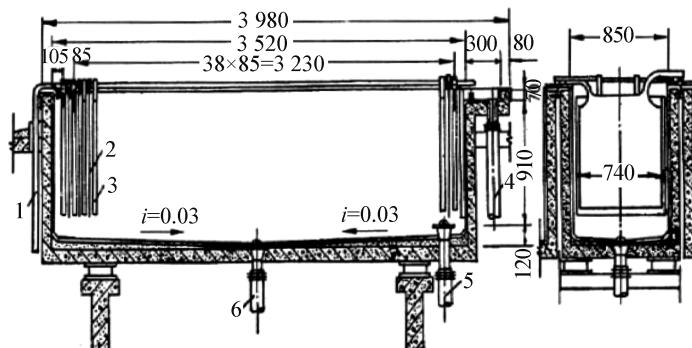
1. 电解精炼的过程

在生产实践中,采用火法精炼生产出的阳极铜作为阳极,采用始极片或不锈钢作为阴极,然后在生产槽中通入直流电,阳极板上发生溶解行为,铜变成了铜离子,最后铜离子在阴极上析出,产出最终产品阴极铜。电解液需要定期定量经过净液系统,以使电解液中不断升高的铜离子浓度降下来,并除去积累在电解液中的镍、砷、锑、铋等杂质。

2. 电解精炼的主要设备

电解精炼的主要设备有电解槽、阴极板、电解循环设备、电路联结等,其中电解槽是电解精炼最主要的生产设备。

电解槽(图 2-1-3):电解槽为长方形的槽子,其中依次更迭吊挂着阳极和阴极。电解槽内附设有进液管、放液管、出液管的液面调节堰板等。槽体底部常做成由一端向另一端或由两端向中央倾斜,倾斜度大约为 3° ,最低处开设放阳极泥孔,较高处有清槽用的放液管。放液孔和排泥孔配有耐酸陶瓷或嵌有含橡胶圈的用硬铅制作的塞子,防止漏液。此外,在钢筋混凝土槽体底部还开设有检漏孔,以观察内衬是否破损。



1-进液管; 2-阴极; 3-阳极; 4-出液管; 5-放液管; 6-放阳极泥孔。

图 2-1-3 电解槽示意图

电解液循环系统设备:电解液循环系统主要有循环液储槽、高位槽、供液管道、换热器和过滤设备等。电解液循环主要有两大作用,一是补充热量,维持电解液具有一定的温度;二是经过滤,滤除电解液中的悬浮物,以保持电解液具有生产高质量阴极铜所需的清洁度。

任务六 完成铜的生产实践

一、顶吹熔炼实践

1. 炉子升温及渣熔池

空炉的升温和形成起始渣熔池是奥斯麦特炉或艾萨炉启动的关键步骤,耐火材料升温要求严格执行耐火材料供应商提供的升温曲线。其间,操作者要不断监控炉内渣熔池的熔化情况及熔渣的化学成分。此处以奥斯麦特炉为例,介绍开炉基本程序和熔融渣池的形成。

(1) 开炉基本程序:将备用烧嘴升温至800℃→启动喷枪升温至1200℃开始化渣造熔池(350~400 mm)→喷枪挂渣→试生产熔炼→正常熔炼。

(2) 熔融渣池的形成。一台新炉的开车投料生产或恢复一台排空了的奥斯麦特炉的生产,至少在炉底生成一个高度为350 mm的熔融渣池。生成这一熔池一般需用20 t熔炼炉水淬渣。

2. 炉子的保温

炉子的保温是指在工艺或操作恢复之前测量或维修完成时的一个短时间内,由备用烧嘴或喷枪维持炉子和熔池温度的阶段。如果喷枪或备用烧嘴被用来维持炉温,那么应保持最小的渣面(大约350 mm),以利于快速恢复生产。不提倡大量的物料留在炉子内很长时间,即应避免遗留高于500 mm的物料在炉内超过8 h。为了获得要求的渣面,需使用紧急排放口进行炉料的排放。

3. 停炉情况

(1) 停炉条件。

炉子操作后可能因为某种原因产生停炉,停炉的原因主要有以下三个。

- ①部分耐火材料损坏,要求进行重砌。
- ②耐火材料总寿命结束。
- ③其他关键设备发生故障,以致不能继续维持生产。

(2) 停炉类型和及时处置方法。

停车分两种类型:计划(可控)停车和紧急(非控制)停车。

计划停车和排料:操作者认为需要排空或以控制方法来冷却炉子,熔炼操作就须停止(即加料立即停止,渣和铜锍混合物的溢流传送也随之停止)并排空炉子。

紧急停车和排料:在紧急情况下,如烧穿炉体、堰损坏或喷枪和烧嘴完全损坏,就须紧急排空炉子。这与控制排料基本相似,但是在紧急情况下,操作者没有时间准备。在紧急情况下,紧急排放口将用于排空炉子,所有留在炉内的熔融物料将排入紧急流槽,然后转入贫化炉。



顶吹熔炼实
践及故障处
理

在紧急停车和排料的情况下,炉子的温度控制是不可能进行的,炉内熔体将会很快冷却,因此要尽快打开排放口。维持紧急排放操作设施良好与可立即投入使用是安全规程的重要部分,应使排放区域保持安全可靠,以备在紧急情况下立即使用。

二、转炉吹炼实践

1.进料

当将要启动的转炉炉温升温到1 200℃左右并保持一段时间后,即可进料吹炼。进料前操作人员须对所有工具、供风系统、供水系统进行全面检查,确保所有设备正常后才能转入操作。转炉吹炼低品位铜锍时,热量比较充足,为了维持一定的炉温,需要添加冷料来调节。当吹炼高品位铜锍时,尤其是当铜锍品位在70%左右采用空气吹炼时,如果控制不当,就会使得热量不充足,如果采用富氧吹炼,情况要好得多。当热量不足时,可适当添加一些燃料(焦炭、块煤等)来补充热量。



2.冰铜的装入次数及每次装入的量

吹炼作业装入冰铜的次数及每次装入的量,主要由炉内料面的允许程度及所处理冰铜的品位和计划达到的粗铜产量决定。加入冰铜一般使风口浸入熔体面以下200~500 mm为宜。现在控制这个条件的方法是操作者按炉熔体的喷溅程度判断:喷溅均匀,说明风口送风顺利,吹炼过程进展很快,表明加料适当。

3.熔剂的加入及加入量

铜锍吹炼过程中,为了使FeO造渣,需要向转炉内添加石英熔剂。由于转炉炉衬为碱性耐火材料,如果所加入的熔剂含SiO₂较高,会加快对炉衬的腐蚀,缩短炉的寿命。通常熔剂的SiO₂含量控制在75%以下。如果所用熔剂SiO₂含量较高,可将熔剂和矿石混合在一起入炉,以降低SiO₂含量。也有的工厂采用含金银的石英矿或含SiO₂较高的氧化铜矿作转炉熔剂。生产实践表明,熔剂中含有10%左右的Al₂O₃,对保护炉衬有一定的好处。目前,国内工厂多应用含90%以上SiO₂的石英石,国外工厂多应用含65%~80%SiO₂的熔剂。

4.熔剂的粒度

石英熔剂粒度一般为5~25 mm。当熔剂的热裂性好时,最大粒度为200~300 mm。粒度太大,不仅造渣速度慢,而且对转炉的操作和耐火砖的磨损都有影响。粒度太小,容易被烟气带走,不仅造成熔剂损失,而且烟尘量也增大。熔剂粒度大小还与转炉大小有关,如8~50 t转炉用的石英熔剂粒度一般为5~25 mm,50~100 t转炉用的石英熔剂粒度一般为25~30 mm,一般不宜大于50 mm。

5.冷料的加入量

加入冷料(含铜杂质)是为了消耗反应生成的过剩热量,以取得炉子的热平衡,既避

免高温作业,以减少炉壁耐火材料的损耗,同时还可以回收冷料中的铜。加入冷料的量及种类与铜锍的品位、炉温、转炉大小、吹炼周期等有关。铜锍品位低、炉温高、转炉大,加入的冷料就多。通过热平衡计算可知,造渣期发生的化学反应放出的热量多于造铜期,因此造渣期加的冷料量通常多于造铜期。

6.冷料的选择

由于造渣期和造铜期吹炼的目的不同,因而对所加的冷料种类要求也不同。造渣期的冷料可以是铜锍包子结块、转炉喷溅物、粗铜火法精炼炉渣、金银熔铸炉渣、溜槽结壳、烟尘结块以及富铜块矿等。造铜期如果温度超过1200℃,应加入冷料调节温度。不过造铜期对冷料要求较严格,即要求冷料含杂质要少。通常造铜期使用的冷料有粗铜块和电解残极等。吹炼过程所用的冷料应保持干燥,块度不宜大于400~500 mm。

7.冷料的加入原则

冷料的加入一般遵循以下原则:对炉况及产品质量的影响小;对转炉的送风作业影响小;加入时尽量减少冷料的飞散损失;冷料容易装入,不至于出现堵塞等故障。

8.造渣

造渣是转炉吹炼操作的关键,因为冰铜中的FeS主要是通过造渣产生的,造渣进行得好,标志着操作水平高。实际考核往往根据造渣时的炉温高低、单位时间的冰铜处理量、冷料加入量、渣流动性及渣含铜的高低来衡量。

9.放渣的判断方法

放渣的判断方法一般有以下三种:(1)飞沫飞出次数频繁,飞沫呈絮状。(2)飘浮无力,发亮。(3)火焰由绿色变为灰色。当然,判断方法不止这三种,特别是各厂冰铜成分不一、炉子大小不一、炉温高低不一,因而各时期火焰也不一致。

10.放渣操作

当造渣完成以后,先进一包冰铜,转回吹炼位置鼓风片刻,然后再放渣,以降低渣含铜。也可以造好渣就排放,然后进料。放渣时熔体转至放渣位置后应稍等片刻,待熔体平稳后再放渣。转炉放渣作业要求尽量把造渣期造好的渣排出炉口,避免大量的白铜锍混入渣包,即减少白铜锍的返炉量。

11.放渣操作注意事项

(1)放渣前,要求下炉口宽且平,避免放渣时渣流分层或分股。若炉口黏结严重,应在停风之后且放渣前立即用炉口清理机快速修整炉口,然后再放渣。

(2)在炉前放好渣包,渣包内无异物(至少要求无大块冷料),放渣时不要放得太满(渣面离渣包沿约200 mm)。

(3)炉前用试渣板判别渣和白铜锍时,要求试渣板伸到渣流“瀑布”的中下层,观察试渣板面上熔体的状态,正常情况下流面平整无气泡孔。当渣中混入白铜锍时,白铜锍中的硫接触到空气中的氧气会生成SO₂,导致试渣板渣流面上形成大量的气泡孔,且伴有SO₂刺激味的烟气产生。从感观上来看,白铜锍流畅,不易产生断流,其散流呈流线

状,不会像渣的散流那样产生滴流,并且白铜锍在试渣板上的黏附相对较少。

(4)因渣层浮在白铜锍上面,当炉子的倾转角度取得过大时,白铜锍将混入渣中流出,因而当临近放渣完毕时,要小角度地倾转炉子,缓慢地放渣,如果发现有白铜锍带出,立即停止放渣。

12.造铜

造铜操作主要是保证送入足够的风量,以加快 Cu_2S 的氧化和促进 Cu_2O 与 Cu_2S 交互反应的进行。由于后一反应是吸热反应,因此两个反应必须达到平衡进行,否则热平衡难以维持,给二周期操作造成困难。炉后风口操作要根据炉内粗铜生成情况随时调整位置,保持供风送至白冰铜层,并用大钎子清理风口,检查白冰铜层的位置,以调整风口角度。

13.造铜(粗铜)时机的判断

造铜(粗铜)时机主要通过以下方式判断。

(1)火焰由灰白色逐渐变为棕红色,火焰低落,摇摆无力。

(2)观察来大花的情况。来大花后维持一段时间,大花一落,再吹 1~2 min,就可以出铜。

(3)观察炉口喷溅物。铜快造好时喷至炉口的喷溅物会产生“眨眼”现象,也就是喷上后马上起泡,很快泡又落下,再吹时喷到炉口上的喷溅物不是起泡,而是起针状,表明铜已吹好。

(4)从炉内取试样,倒在试料勺内,试样表面鼓中等程度泡,经水冷却后,试样表面呈现玫瑰红色,鲜艳夺目,表明铜已吹好。

(5)风口表面的黏结物的状态也是出铜火候的判断方法,将钢钎插入风口,抽出,经水冷却后,钢钎表面有韧性,呈玫瑰红色并有金属光泽,表示铜已吹好。如果黏结物为金属黄色,有气孔和黑斑,表明铜欠吹,呈紫色、有黑色,表示铜过吹了。

14.放铜基本要求

转炉放铜作业要求把炉内吹炼好的铜水全部倒入粗铜包中,送入阳极炉中精炼,在放铜过程中要避免底渣大量地混入粗铜包中,以保证粗铜的质量。放铜前,要确保炉口宽且平,避免铜水成小股流出粗铜包之外。放铜水用的粗铜包要经过“挂渣”处理,以防高温铜水烧损粗铜包体。放铜之前要求进行压渣作业,即用“舟”字形料斗将硅石均匀地投入炉口内部流口周围的熔体表面上,小角度地前后倾转炉体,使石英与炉口处的底渣混合固化,在炉子出铜口周围形成一道滤渣堤把底渣挡在炉内。

三、阳极精炼实践

回转炉作业包括加料、保温、氧化、还原、浇铸。以容量为 240 t 的炉子为例,全过程(保温除外)需要 8~10 h,其中加料 1 h,氧化 1~2 h,浇铸 4~6 h。

1.加料

回转炉加液态铜料时,先将炉口转向炉前,用包子直接将铜料倒入炉内。大型回转炉分两批进料。进第一批料后,利用保温等料的时间,进行提前氧化 1~2 h,使铜水提前

含氧,缩短氧化时间,改善炉内热交换效果。一些工厂利用保温等料的时间在回转炉内熔化冷料,加料期间停止烧火,炉内压力为0~20 Pa。

2. 保温

处理两批相铜时,一般有两次保温操作,保温时间由转炉供料时间确定。保温的炉内温度控制在1 300~1 350℃,加冷料时,炉内温度控制在1 350~1 400℃。提前进行氧化时,炉内温度应控制在1 350℃以上。保温期炉内压力为0~20 Pa。

3. 氧化

回转炉的氧化是通过固定在炉壳上的风管进行的。氧化时,风口转入料面下方400~800 mm,深度为熔池的1/3~1/2,风压为0.1~0.2 MPa。回转炉的风口分设于炉口下方两侧,倒渣时风口送风,熔体受到强烈搅动,渣铜不能较好地分离,铜液容易随渣一同倒出,导致渣倒不干净。当需要加熔剂除杂质时,炉渣除不净会降低除杂质效果。

由于回转炉内铜液搅动激烈,循环较好,因此熔剂无论从表面加入还是从风口喷入,反应速度都比反射炉快,除杂质效果也比反射炉好。从风口喷入熔剂铜液的氧化效果比从铜液表面加入更好。回转炉中铜液的氧化程度和控制方法与反射炉相同。氧化时间由粗铜含氧量确定。当粗铜含氧量大于0.5%时,只撇渣,不再进行氧化;当粗铜含氧量为0.25%~0.5%时,氧化时长为30~50 min。氧化期炉内温度为1 350~1 400℃,铜液温度为1 180~1 250℃。当需要排除硫时,鼓入空气或水蒸气,并停火降温到1 180℃左右。氧化期炉内压力为-20~50 Pa。

4. 还原

与反射炉作业相似,回转炉作业多数采用重油或液化石油气作还原剂,少数采用天然气或氨气作还原剂。还原速度控制在1.5~2.5 t/min。还原剂压力为0.1~0.2 MPa。还原剂消耗量与铜水含氧量、阳极铜最终含氧量有关,一般液化石油气消耗量为3~6 kg/t,重油消耗量为5~10 kg/t,天然气消耗量为5~8 m³/t,氨气消耗量为5~8 kg/t。还原期一般不烧火。过量还原剂的燃烧能使铜液温度以40~60℃/h速度提高。还原结束,铜液温度可提高到1 230~1 280℃,个别可达1 300℃,回转炉的钢液温度要比反射炉高50~100℃。之所以温度控制较高,是因为铜液流动线路长,回转炉一般比反射炉长,散热多,熔池深,炉底散热损失大。因此为了维持热平衡,提高铜液温度。还原期炉内压力为-40~60 Pa。

5. 浇铸

铜水由精炼炉流出,经溜槽进入中间包,通过中间包将铜水注入浇铸包,当圆盘模子转到浇铸工位后,启动浇铸包,将铜水注入铜模,注入量达到给定值后,停止浇铸包,圆盘转动一个位置,出现新的空模,再次注入铜水,依此进行,直至所有铜水完成浇铸。由于铸模底部具有冷却水冷却,因此模子里的铜水逐渐由液态变成固态。

四、电解精炼实践

1. 铜电解精炼技术条件的控制

铜电解精炼技术条件的控制,对操作过程的正常进行、技术经济指标的改善和保证铜的质量都具有决定性的意义。铜电解精炼技术条件的选择取决于这个工厂的阳极成分和其他具体条件。例如,当处理矿铜阳极时,杂质含量低,贵金属含量较高,可以采用较高的电流密度和电解液温度,而电解液的循环速度宜小。当处理杂铜阳极时,杂质含量高,贵金属含量低,则电解液的杂质含量必须严加控制,电解液的温度和循环速度都宜大。当处理从其他矿石中综合回收的铜料时,阳极中砷、锑、铅含量高,不宜采用过高的电流密度,而应加强电解液的管理,提高电解液中的氯离子浓度。同时,对于产量任务与设备能力基本相适应的工厂,可以采用最经济的电流密度进行生产。对于产量任务大而设备能力较小的工厂,就必须采用高电流密度,而且其他的技术条件也应相应地进行改变和调整。

铜电解精炼所用的电解液是硫酸和硫酸铜的水溶液。这种溶液导电性好,稳定,挥发性小,电解过程可以在较高的温度和酸度下进行。另外,硫酸铜的分解电压较低,砷、锑在硫酸溶液中能生成难溶性化合物,因而杂质对阴极质量的影响较小,且贵金属在硫酸溶液中也能得到较好地分离。这些都使采用硫酸溶液作为铜电解液比采用其他溶液,如盐酸溶液、硝酸溶液、铵盐溶液具有较大的优势。

电解液成分与阳极成分、电流密度等电解的技术条件有关。由于具体条件不同,各工厂的电解液成分也不相同,一般控制在 Cu 40~55 g/L,一般为 50 g/L; H_2SO_4 150~220 g/L,一般为 200 g/L。

当电流密度增大时,单位时间内在阴极上放电的数量亦随之增加,因此电解液的含铜量也应相应地提高。由于一价铜离子的生成和氧化及其所引起的副反应造成电解液中的含铜量不断升高,当电解液的温度较高时,溶液中的含铜量增长较快。当阳极板的杂质含量很高时,若按铜计算电流效率,则阴极的电流效率会高于阳极的电流效率。即在单位时间内,阴极析出的铜量大于从阳极溶解的铜量,因而电解液含铜逐渐贫化。

电解液中铜含量的不断上升和下降是操作中不希望出现的现象。含铜量不断上升,电解液的电阻就不断增加,并且由于硫酸铜在酸性溶液中有一定的溶解度,当含铜量超过其溶解度,或电解液的温度下降时,硫酸铜就有从电解液中结晶于阴、阳极板和电解槽四壁的危险,从而使电解作业不能正常地进行。电解液中的含铜量不断下降,则杂质有可能在阴极析出,此时必须向溶液中加入硫酸铜结晶,以补充溶液中铜离子浓度的不足。

在电解生产过程中,必须根据具体条件加以掌握,以控制电解液的含铜量处于规定的范围内。在定期定量抽出电解液进行净化的基础上,若发现电解液中的含铜量有不断上升的趋势,则必须考虑采取将原来规定的电解液含铜量予以降低,或者降低电解液



铜电解精炼——电流效率

的温度,提高电流密度,开设或增加电解槽列中的脱铜槽数等措施。所谓“脱铜槽”,是指在该电解液的循环系统中,抽出一定数量的电解槽,其中以铅板或铅-银合金板作为阳极,以普通始极片为阴极,在高于硫酸铜的分解电压的槽电压下,将电解液中的硫酸铜分解,在阴极上析出电解铜,达到降低循环系统中电解液铜含量的目的。

如果发现电解液中的含铜量有下降的趋势,就应当考虑采取适当提高电解液的温度或提高阳极板的含铜品位等措施,使电解液中的含铜量稳定。电解液中的硫酸含量一般控制在150~230 g/L范围。通常酸度愈大,导电性愈好;酸度愈低,导电性愈差。因而现在都趋向于采用高酸低铜的电解液来进行电解,以达到节约电能的目的。但是,电解液中的硫酸含量不可能无限制地提高,硫酸含量提高,硫酸铜的溶解度就会降低,严重时便有硫酸铜从溶液中结晶出来的可能。

随着阳极的溶解,电解液中的杂质,如镍、铁、锌、砷、锑、铋等不断积累。杂质的积累使硫酸铜的溶解度降低。因此,杂质含量高的电解液中硫酸含量也应适当降低。杂质在溶液中的积累,使溶液的电阻增大、比重增大、黏度增大,硫酸铜的溶解度降低,电解液对阴极的污染程度加大。更重要的是,砷、锑、铋等在阴极上放电的可能性增大,从而降低阴极铜的质量。因而各工厂都根据自身具体条件,如阳极成分、电流密度、电解液的循环及加热情况,对电解液中的杂质浓度做一定的限制,如砷<7 g/L、铋<0.5 g/L、镍<20 g/L等。

控制电解液中的杂质浓度的方法,是以在电解液中积累速度最大的杂质为基础的,按其积累的速度,计算出它在全部电解液中每日积累的总量,然后从电解液循环系统中抽出相当于这一数量的电解液,送往净化工序,再补充新水和新硫酸。这样,就可以既维持电解液的体积和酸度不变,又使杂质浓度不超过规定的标准。

2. 电解液温度的控制

正确控制铜电解液的温度,是改进电解过程的技术经济指标、保证产品质量的重要途径。提高电解液的温度能降低电解液的黏度,提高各种离子的扩散速度,减少电解液的电阻,从而提高电解液的电导率,降低电解槽的电压,以减少电解铜的电能消耗。经实验测定,电解液在55℃时的电导率约为25℃时的2.5倍;在50~60℃时,温度每升高1℃,电解液的电阻减小约0.7%。

此外,提高电解液的温度还能消除阴极附近铜离子严重贫化的现象,从而使铜在阴极上能均匀地析出,并防止杂质在阴极上放电。铜电解液的温度通常控制在55~60℃,而在电流密度达到300 A/m²时,须将液温提高至62~65℃。当然,电解液温度过高也有一定影响,主要表现在:(1)使一价铜离子Cu⁺与二价铜离子Cu²⁺之间的平衡向提高Cu⁺的浓度方向移动,从而使电解液中的含铜浓度上升,阴极电效下降,并且铜在电解液中的化学溶解速度急剧加快,进一步提高电解液中的含铜浓度;(2)会使添加剂明胶和硫脲的分解速度加快,消耗量增大;(3)电解液的蒸发损失增大,使车间的劳动条件恶化,加大蒸汽的消耗。

电解液流经一个电解槽时,温度一般会降低3~5℃。可见电解液的散热程度是很大的,其热量的散失主要在电解液的表面进行。有人研究了电解液表面的散热情况,确定在正常的电解液温度下,每平方米电解液表面的散热速度为11 787 kJ/h,其中由于水分的蒸发而造成的散热为7 662 kJ/h,占总散热量的65%。因此,为减少加热电解液的蒸汽消耗,须改善车间的劳动条件。

3. 电解液循环速度

在电解过程中,电解液必须不断地循环流通,以保持电解槽内电解液的温度、浓度均匀。电解液的循环速度主要取决于循环方式、电流密度、电解槽容积、阳极成分等。当操作电流密度高时,应采用较大的循环速度,以减少浓差极化。

同一电解槽内不同深度,铜离子的浓度不同,其差额最大达10 g/L。在同一深度的阴、阳极附近,铜离子的浓度也不同,其浓度差随电流密度增大而增大,随电解液循环速度增大而减少。因此,保持较高的循环速度有利于减少浓差极化,降低槽电压。但是循环速度过快,会使阳极泥不易沉降,且造成贵金属的损失增加,有时还会导致阴极质量恶化和板面大量长粒子。循环速度的大小和选择,主要取决于电流密度。电流密度越大,要求的循环速度越大。不过在提高电解液温度的情况下,循环速度可以适当地减小。

4. 极距及电流密度

电解槽内极距通常以同名电极(同为阳极或同为阴极)中心之间的距离来表示。要缩短极距,可以降低电解液电阻,增加电解槽内的极片数量。但是,缩短极距会使阳极泥在沉降过程中附着在阴极表面的可能性增大,造成贵金属损失的可能性增大,并使阴极铜质量降低。此外,极距的缩短还会使极间的短路接触增多,造成电流效率降低。因此,极距的缩短对阴、阳极板的加工精度和垂直悬挂度提出了更加严格的要求。采用小型阳极的工厂,同极中心距一般为75~90 mm,采用大型阳极的工厂,同极中心距一般为95~115 mm。

电流密度一般是指阴极电流密度,即单位阴极板面上通过的电流强度。工厂中采用的电流密度单位是A/m²。目前,铜电解的电流密度一般为220~270 A/m²。

提高电流密度可以提高电解槽的生产率与劳动生产率。对于新建的工厂,在同样的生产规模条件下,可以减少电解槽数的建设,节约成本。因此,近些年工厂在保证电解铜质量的前提下,力求采用较高的电流密度。但是,电流密度的提高受很多因素限制,如阳极板的尺寸与成分、电解液的成分和温度、极距与电解液的循环速度等,电流密度的提高甚至还会影响电解铜的质量与其他技术经济指标。

(1) 电流密度与电能消耗。提高电流密度会使阴、阳极电位差加大,同时电解液的电压降、接触点和导体上的电压损失也会增加,从而需要提高槽电压和电解时的直流电耗。电流密度在22~30 A/m²范围内,电流密度每增大1 A/m²,则槽电压大约增大1 mV。在电流密度相同的情况下,电解铜的电能消耗与每个电解槽中的电极面积有关,电极面积越大,电能消耗越低。这是由于在大极板的电解槽中,电流在电极面上分布比较均匀,电

解液的热稳定性强,导电棒和挂耳的接触电压降以及母线的电阻相应地减小。

(2)电流密度与贵金属损失的关系以及对电解铜纯度的影响。随着电流密度的提高,阴极附近电解液中含铜浓度贫化的程度加剧。为了减小阴极附近的浓差极化,须增大电解液的循环速度,使电解液中阳极泥的沉降速度减小,从而增大电解液中阳极泥的悬浮程度。在高电流密度下,会促使阳极不均匀溶解及阴极不均匀沉积,所产生的阴极表面比较粗糙。这两个因素使得阳极泥机械黏附于阴极的可能性增大。此外,由于电流密度的提高,电极之间的电场强度也随之增大,加大了阴极对一些带正电荷的悬浮阳极泥粒子和银离子的吸引力,使悬浮阳极泥在阴极上的黏附以及银离子在阴极上放电的危险性增大,并使贵金属损失的可能性增大。因此,在高电流密度下,必须相应地调整添加剂的使用情况,或者使用新的、更有效的添加剂,提高电解液的温度,以保证阴极铜的质量。

(3)电流密度对电流效率的影响。电流密度提高后,若添加剂配比不当或其他条件控制不当,容易引起阴极表面产生树枝状结晶、凸瘤、粒子等,使阴、阳极之间的短路现象显著增加,从而降低电流效率。而当电流密度过小时,二价铜离子在阴极上的放电有不完全的现象,成为一价铜离子;一价铜离子又可能在阳极上被氧化为二价铜离子,导致电流效率下降。

(4)电流密度与蒸汽消耗和劳动条件的关系。随着电流密度的提高,由于电解液电阻而产生的热量增加,故用来加热电解液所需的蒸汽消耗量会减少。但在较高的电流密度下生产电解铜,必然要采用较高的电解液温度和较大的循环速度。由于电解槽液面水分的蒸发会造成车间内酸雾加重,恶化劳动条件,因此采用高电流密度生产的车间应采取电解液表面的覆盖措施。同时,在高电流密度下生产电解铜时,若其他条件控制不当,会导致极间短路现象。

5. 阴极铜质量控制——化学质量控制

电解铜的化学质量问题可分为两个方面:一是杂质超过允许含量;二是含铜主成分达不到规定标准。

(1)个别电解槽的循环速度长时间过小,会引起槽内电解液分层,或由于管道堵塞,个别电解槽较长时间(3~4 h以上)停止循环,未进行处理,而槽内继续通电,会引起阴极附近电解液中铜离子过度贫化。

(2)其他含铜的溶液,如电解液净化时产出的粗硫酸、含铜结晶母液、阳极泥洗水、处理阳极泥时的脱铜液、车间地面的废液等含杂质或悬浮物高的溶液,未经充分处理或过滤,大量地直接兑入电解液。

(3)阳极杂质,如铅、银、氧化亚镍等含量高,易在阳极表面生成阳极泥膜,甚至硬壳,造成阳极钝化。严重时,槽电压高达1~2 V,导致阳极析出氧气,引起阳极泥翻沸,此时电解铜表面发黑,杂质大量析出。情况不严重时,可用小锤锤击电极耳部,使阳极泥受震掉落;情况严重时,则应将该槽阳极吊出,刷除其表面阳极泥,更换槽内溶液,再进行通电电解。

(4) 添加剂配合不当,特别是加胶量不足时,电解铜结晶变粗,质地松软,表面发红。氯离子过量时也有此种现象。此外,当电流密度大,而其他技术条件未能及时配合,特别是添加剂用量没有相应增加时,也会造成电解铜结晶变粗。结晶粗糙、质地松软的电解铜极易被空气氧化,特别是钻取分析试样时,钻头的高速旋转致使钻取的试样铜屑发热而加剧氧化,造成化验时含铜主成分不合格。这种现象在南方的多雨季节,空气潮湿时,更易发生,有时使电解铜的取样化验多次反复。在生产过程中,应力求获得结构致密、表面光滑的电解铜。

在发现电解铜结构粗糙、疏松,并确定其为缺胶所引起后,应立即增加胶的加入量,使电解铜的含铜主成分迅速提高。事实证明,当加胶过量引起电解铜长粒子时,电解铜的主成分仍然是很高的。物相分析表明,阴极铜中的杂质元素除部分银以金属形态存在外,其余都是以化合物颗粒形式存在于阴极铜的裂隙中。这说明,铅、锑、铋、硫和部分银是以机械夹杂的形式进入阴极铜的。

6. 阴极铜质量控制——物理质量控制

铜电解精炼过程中,往往由于很多原因在阴极铜表面和边缘产生粒子与凸瘤,既影响电解铜质量,引起短路,又会降低铜的精炼回收率,造成运输过程中的损失,严重时,甚至整个电解铜板面都布满粒子,从而无法正常生产。因此,必须分析阴极铜粒子生成的原因,主要有以下几种。

(1) 固体颗粒附着于阴极而引起的粒子生成。

① 金属铜粉的附着。阳极中的氧主要以 Cu_2O 形态存在,它与电解液中的硫酸发生下列反应而析出铜粉: $Cu_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons Cu + CuSO_4 + H_2O$ 。此外,新阳极装槽前,若未经酸洗,或者虽经洗刷却未洗净除去表面上和孔洞中的 Cu_2O 粉末,从而发生上述反应产生铜粉,引起铜粉粒子的生长。

② Cu_2O 的黏附。新装阳极时,表面的 Cu_2O 掉落在电解液中,在电解过程中 Cu_2O 随电解液飘游。当 Cu_2O 未与硫酸充分作用时,极可能以 Cu_2O 薄片黏附于阴极,并以此为基点生长出疏松的片状粒子。这种粒子多分布于阴极下部,发展速度较快,不需很长时间就扩展至较大面积,情况严重时甚至整个阴极板面都会布满粒子。

③ 阳极泥的附着。电解液的温度太低,加胶过多时,会引起电解液的黏度增大。或者电解液的循环速度太大,使阳极泥的沉淀条件变坏,也会引起少部分的阳极泥在沉降过程中黏附于阴极表面,产生铜粒子。当阳极杂质含量高、极距短时,便会加大阳极泥黏附阴极的可能性。当阳极泥呈松散状,且其中夹有导电性不良的化合物时,阳极泥黏附于阴极,产生的铜粒子呈开花状。其中有阳极泥的黑色质点,不仅会造成贵金属的损失,而且严重降低电解铜的质量。阳极泥粒子一般分布于阴极的下部,严重时也可能分布于阴极上部。

④ 漂浮阳极泥的黏附。漂浮阳极泥中的砷、锑、铋含量均远高于槽底阳极泥中的含量,由于其密度小,粒度小到几微米,难于沉降,因此在电解液中飘浮,极易黏附在阴极

铜表面,成为铜粒子的生长中心。实践表明,当电解液中 Cu^{2+} 含量大于 55 g/L 时,阴极表面不分上下地开始长粒子;当 Cu^{2+} 含量大于 55~60 g/L 时,将快速长粒子,这可能是硫酸铜过饱和产生结晶核黏附所致。

(2) 添加剂配比不当引起的粒子生成。

加胶量不够时,不能充分发挥胶质对粒子生长的抑制作用,会在阴极板面上生长粒子。这种粒子是尖头棱角形的,相对均匀地分布于整个板面。随着胶量的增加,这种粒子逐渐变圆,直到消失。然而加胶量过多时,阴极的整个板面都会吸附相当数量的胶质,引起阴极铜分层现象,而且整个阴极的基体结构都很致密,从而胶抑制阴极表面尖端棱角优先生长的作用被削弱了,于是又重新出现阴极铜长粒子的倾向。胶量过多,阴极铜表面生长的粒子呈圆头状,并且在圆头上有尖刺,形似“杨梅”,在阴极表面均匀分布,与阴极基体的接触面较大,极难击落。

当盐酸或氯化钠加入量不适当、氯离子浓度过小时,往往会在阴极上出现鱼鳞光亮的灰白粒子,这可能是砷、锑等杂质形成的飘浮阳极泥黏附在阴极上而使电力线分布不均匀引起的结果。这种粒子与阴极铜接触处呈一个点,中间大,头是尖的,并且生长很快。当氯离子浓度过大时,易在阴极表面生长针状粒子。若氯离子浓度减小,此粒子逐渐变圆直到消失。关于针状粒子生长的原因,可能是由于过多的氯离子生成难溶性的氯化亚铜($CuCl$)黏附在阴极上作为结晶核心而形成的。当硫脲加入量少时,阴极铜表面有亮晶,结晶疏松;当加入量过多时,使阴极铜表面出现粗条纹状结晶,严重时出现粗结晶粒子。

(3) 局部电流密度过高引起的粒子生成。

阳极板面积应比阴极板面积略小,否则易在阴极周边生成粒子,甚至生成粗大的凸瘤,这种现象在电流密度较高时更为显著。阴极面积比阳极面积大多少合适须根据电流密度确定。若阳极面积太小,则电流在阴极上只分布于与阳极相对的区域,而不是整个阴极板面,从而导致阴极的实际电流密度升高,产生铜粒子。

(4) 装槽不当。

装槽时由于操作不当可能会造成阴、阳极没有对正或极距不均匀的现象。若出现前一种现象,则阴极的一边边缘因离阳极边缘太近而长凸瘤,阴极的另一边边缘因离阳极太远而析出太薄。若出现后一种现象,则因阴极的两个侧面与阳极板板面的垂直距离不一使电流密度不一,距阳极近的一面因电流密度过大而易长粒子。

(5) 阳极板问题。

当阳极不平整,始极片有弯曲或卷角现象时,在阳极凸出处以及始极片弯曲或卷角处因阴、阳极极距太近使电流分布过于集中而长出密度细小的圆粒子。始极片的弯曲或卷角还易黏附阳极泥,导致阳极泥的粒子生长。此外,槽内个别阳极的钝化或个别电极接触导电不良,都会减少电流在这些电极上的分布,从而使槽内其他导电良好的阴极上电流密度增大而生长铜粒子。此外,由于阳极成分不均匀造成阳极溶解不均匀,使阳极表面凹凸不平或过早穿孔,从而使电流密度分布不均匀,结果导致局部电流密度增高,引起铜粒子的生长。

防止阴极铜粒子生成的措施如下。

①阳极的化学成分应与采用的技术条件相适应。如高砷锑阳极,应采取高砷锑阳极电解的技术条件;高镍(或银)阳极,应采取高镍(或银)阳极的技术条件;特殊阳极电解的技术条件,应通过试验和本厂的生产实践具体探索才能决定。

②控制良好的阳极和始极片的物理规格。阳极和始极片在入槽前应经过压平处理,避免弯曲、卷角。阳极应无鼓泡、气孔、飞边、毛刺等;始极片应具有良好的刚性和悬垂度。根据电流密度的大小,始极片的面积应适当大于阳极面积。

③新阳极装槽前应经热的稀硫酸溶液充分浸洗,溶去表面和孔洞内的氧化亚铜。酸洗后,阳极表面黏附的铜粉应仔细用新水冲洗除去。

④提高电极装槽质量,力求使阴、阳极对正,极距均匀,接触点光洁。

⑤根据具体条件,选择最适宜的电解技术条件,如电流密度、电解液成分、电解液温度和循环速度。

⑥加强对阴极铜结构的观察,选用有效的添加剂,并探索最适宜的添加剂配比和加入方式。

⑦加强电解液的净化和过滤,控制电解液中可溶杂质和固体悬浮物的浓度在一定范围,保持电解液清亮,降低电解液的密度,给阳极泥的沉降创造良好的条件。当电解液密度大于 1.25 g/cm^3 时,电解液易出现浑浊。电解液过滤的次数按具体情况决定。

拓一拓

党的二十大报告提出,教育、科技、人才是全面建设社会主义现代化国家的基础性、战略性支撑。必须坚持科技是第一生产力、人才是第一资源、创新是第一动力,深入实施科教兴国战略、人才强国战略、创新驱动发展战略,开辟发展新领域新赛道,不断塑造发展新动能新优势。

我国冶金之所以能成为世界上为数不多的世界排名第一的产业,正是因为我国坚持科技是第一生产力,人才是第一资源的原则,不断创新发展。

◎考证知识要点

本章涉及“重冶湿法冶炼工”“重冶火法冶炼工”国家职业技能等级证书考试,这些技能等级证书考试涉及以下知识点:

1. 电解精炼的原理。
2. 电解精炼实践。
3. 火法精炼的原理。

岗课赛证测试

一、选择题

1. 下列哪种矿物是生产铜的主要原料()。
A. 氧化矿 B. 硫化矿 C. 自然铜 D. 硫酸铜
2. 下列哪些领域是铜应用最广泛的领域()。
A. 汽车领域 B. 建筑领域 C. 电气领域 D. 道路桥粱领域
3. 下列哪些部件是闪速熔炼的核心部件()
A. 反应塔 B. 上升烟道 C. 喷嘴 D. 沉淀池
4. 造成铜的产量和直接回收率降低的原因之一是()。
A. 在造铜期末,过吹形成熔点较低、流动性较好的铁酸铜
B. 温度太高
C. 温度太低
D. 铜锍品位过高
5. 铜的电解液通常控制在()温度范围内。
A. 40~50℃ B. 40~60℃ C. 50~60℃ D. 55~60℃

二、简答题

1. 请简述造锍熔炼过程中 FeS 有哪些作用。
2. 请简述反应塔内物料反应后有哪三种状态。
3. 请简述转炉吹炼造铜期过程。
4. 请简述铜中含有过多氧和氢造成的影响。

三、计算题

1. 某铜冶金企业电解精炼车间单个电解槽电压为 0.30 V, 电流为 10 000 A, 24 h 生产阴极铜 268 kg, 求单槽的电流效率。
2. 某铜冶金企业电解车间生产槽电流为 5 600 A, 生产槽数为 65 个, 阴极周期为 4 天, 试问一个阴极周期该阴极铜的理论产量是多少? (每天通电时间按 24 h 计)