

兰州理工大学材料科学与工程学院

冶金工程系综合实验

实
验
指
导
书

实验 1 硫化铜精矿的造钼熔炼

1.1 目的

(1) 掌握硫化铜精矿造钼熔炼的基本原理；熟悉钼和炉渣的概念及其物理化学特性；

(2) 掌握造钼熔炼简易配料计算：预计冰铜及炉渣的质量、冰铜品位；计算铜进入冰铜中的直接回收率；

(3) 熟悉冰铜熔炼的实验室设备及操作。

1.2 原理

世界上原生铜 90%是由硫化精矿产出的。造钼熔是硫化铜精矿（镍、钴）的重要冶炼方法，造钼熔炼的目的是使铜、镍、钴等过硫新和力较大的金属呈稳定的硫化物形态富集在一种叫钼（冰铜）中间产物中，然后对钼做进一步处理使之转化为金属铜。

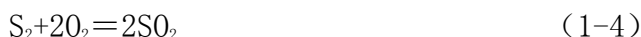
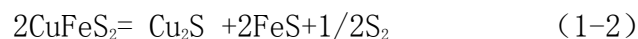
造钼熔炼是在 1150-1300℃下熔化精矿或部分铜焙砂，产出两个分开的不相同混熔的液相即炉渣和冰铜，从而使铜与脉石分离。

冰铜主要由 Cu_2S 和 FeS 组成，还含有 Fe_3O_4 ， ZnS ， PbS ， Ni_3S_2 ，以及金、银、砷、锑、铋、硒、碲等金属。冰铜中铜、铁、硫总和一般在 90%-95%之间。故可把冰铜视为 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 系研究。冰铜理论成分可由纯 Cu_2S 变化到纯 FeS ，相当于含铜墙铁壁从 79.8%变化到零，含硫从 20%变化到 36.4%反射炉造钼熔炼产出的冰铜一般含Cu 20%-40%，含S 25%左右。冰铜常含 2%-4%的氧在冰铜中主要以 Fe_3O_4 形成在，且品位越低含氧越高。冰铜是金银等贵金属的良好捕收剂。工厂产出的冰铜熔点为 950-1050℃，相对密度约为 5.0，粘度很低，在熔炼温度下都小于 0.1Pa·s。

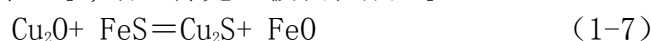
炼铜炉渣成分/%： SiO_2 35-42； FeO 30-50； CaO 4-20； MgO 1-5； Al_2O_3 2-13； CuO 0.2-0.6。炼铜炉渣必须与冰铜墙铁壁不相混溶，对 Cu_2S 的溶解度要低且流动性要好。

当体系没有 SiO_2 时，液体氧化物和硫化物是高度互溶的，基本上是单一相，即不可能使冰铜与炉渣分离，但当在 SiO_2 时，则因冰铜是共价键结合的硫化物而硅酸盐炉渣则是离子型，这就使冰铜与炉渣不相混溶而分开。因此，一定要加 SiO_2 使炉渣接近和就能很好地达到目的。工厂实践中常加入转炉渣使 SiO_2 达到饱和。

本实验主要模拟反射炉渣炼原理，其主要化学反应为：

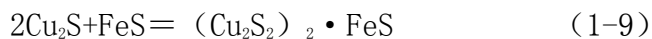


熔炼时，即使在 Cu_2O ，铜也都完全被硫化成 Cu_2S 。



生成的铁立即被 SO_2 或 Fe_3O_4 氧化成 FeO 参与造渣。

Cu_2S 与 FeS 作用形成钼：



1.3 实验设备与试料

(1) 实验设备

SX2-10-13 型高温箱式电阻炉；KSY-12-16 型可控硅温度控制器；铂-铂铑热电偶；粘土坩埚；坩埚钳；天平；乳钵。

(2) 试料

试料包括铜精矿，铜焙砂，石英砂，石灰石等，所有试料均应给出化学成分。

表 1-1 试料的化学组成

	Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	其他
铜精矿								
铜焙砂								
石英砂								
石灰石								
其他								

1.4 实验步骤

(1) 拟定熔炼时的技术经济指标及选择好渣型。

设熔炼时脱硫率 40%；冰铜含 S 25%；铜进入冰铜的回收率 95%；冰铜含杂质 1%。渣型为：FeO 43%；SiO₂ 38%；CaO 6%。

(2) 根据试料化学组成及拟定的指标、选择的渣型进行简易配料计算，预计冰铜品位；冰铜产出率和炉渣产出率；

设试料化学成分为（%）：

铜精矿与焙砂混合料中含（%）：Cu 8.4，Fe 26.6，S 10.6，SiO₂ 10.2，CaO 2.1；石灰石含（%）：CaO 50%；

以 100g 铜混合料为基础进行计算。

熔炼时产出的冰铜质量预计为：

$$\begin{aligned} \text{冰铜质量} &= \text{料中含 S} \times (1 - \text{脱硫率}) \div \text{冰铜含 S} \\ &= 10.6 \times (1 - 0.4) \div 0.25 = 25.4\text{g} \end{aligned}$$

预计冰铜品位为：

$$\begin{aligned} \text{冰铜品位} &= \frac{\text{料中含 Cu} \times \text{铜回收率}}{\text{冰铜量}} \times 100\% \\ &= \frac{8.4 \times 0.95}{25.4} \times 100\% \end{aligned}$$

含铜 31.4% 的冰铜含 O₂ 约为 4%。

$$\begin{aligned} \text{冰铜量 Fe 量} &= \text{冰铜量} \times (1 - \text{冰铜含 S 量} - \text{冰铜含 O 量} - \text{冰铜其他成分量}) \\ &= 25.4 \times (1 - 0.25 - 0.314 - 0.01 - 0.04) = 9.8\text{g} \end{aligned}$$

炉渣质量预计：

$$\begin{aligned} \text{炉渣质量} &= (\text{料中含 Fe 量} - \text{冰铜含 Fe 含量}) \times \frac{\text{FeO 分子量}}{\text{Fe 原子量}} \div \text{炉渣含 Fe 量} \\ &= (26.6 - 9.8) \times \frac{71.8}{55.8} \div 0.43 = 50.3\text{g} \end{aligned}$$

故需加入石英砂量为：

1.7 数据处理现编写报告

(1) 数据处理

①进入冰铜中铜回收率的计算

$$\text{铜回收率} = \frac{\text{冰铜重量 (g)} \times \text{冰铜品位 (\%)}}{\text{铜精矿中铜总量 (g)}} \times 100\%$$

②渣率计算

$$\text{渣率} = \frac{\text{炉渣总重 (g)}}{\text{炉料总重 (g)}} \times 100\%$$

(2) 编写报告

实验报告内容应包括：实验名称、日期、目的；基本原理简述；炉料化学组成；配料计算；实验记录；对实验结果的分析讨论。

1.8 思考题

- (1) 如果精矿含硫过高会产生什么影响？如何解决？
- (2) 很多工厂生产实践中往往配入含金石英砂作熔剂为什么？
- (2) 铜熔炼的发展较有前途的方法有那些？

1.9 参考文献

- [1] [50] [51] [56]

实验 2 铜电解精炼

2.1 目的

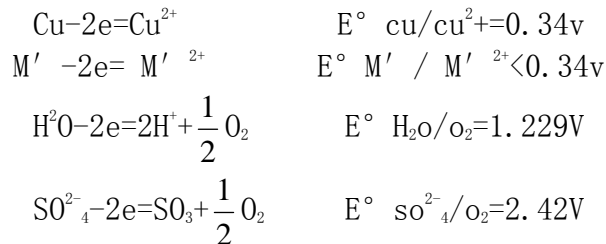
- (1) 掌握铜电解精炼的基本原理及其目的；
- (2) 了解铜电解精炼的技术条件对电解过程的影响；
- (3) 理解电流效率与电能消耗的概念；
- (4) 熟悉铜电解精炼实验的设备及操作。

2.2 原理

火法精炼产出的精铜品位一般为 99.2%–99.7% 仍含有 0.3%–0.8% 的杂质。为了除对铜的电气性能和机械性能有害的杂质，使其满足种用途的要求，同时为了回收有价金属，特别是金、银及铂族金属和稀散金属，因此，必须进行电解精炼。

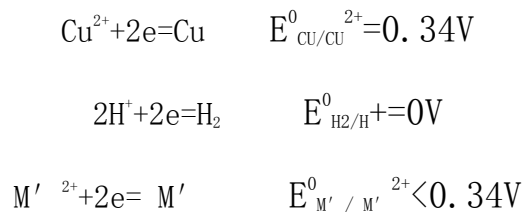
铜电解精炼一般是以火法精炼产出的精铜为阳极，以电解产出的始极片作阴极，用硫酸铜和硫酸的水溶液作电解液。在直流电作用下，阳极进行电化溶解，电解液中的铜离子在阴极上沉积，而杂质则进入阳极泥和电解液中，从而实现了铜与杂质的分离。

铜电解精炼，在阳极上进行氧化反应：



式中 M' 只指铁、镍、铅、砷、锑等比铜更负电性的金属。因其浓度很小，其电极电位将进一步降低，因而将比铜优先溶解进入电解液。由于阳极的主要组分是铜，因此阳极的主要应将是铜的电化溶解形成 Cu^{2+} 的。至于 H_2O 和 SO_4^{2-} 失去电子的氧化反应，由于其电极电位比铜正得多，在正常情况下在阳极上是不可能进行的。另外，金银、铂等电位比铜更正的贵金属、铂族金属和稀散金属更不能溶解，而随着阳极泥一起落到电解槽底部。

在阴极上进行还原反应：



氢的电极电位较负，且在铜阴极上存在超压而使氢的电极电位更负，所以在正常电解精炼条件下，阴极不会析出氢，而只有铜析出。同样，标准电极电位比铜负而浓度又小的负电性金属亦不会在阴极析出。

金、银和铂族金属不进行电化溶解而落入槽底。阴极铜中含有这些金属是由于机械夹带阳极泥的结果。少量 Ag_2SO_4 可加入少量氯离子 (Cl^-) 使其形成 AgCl 沉

淀进入阳极泥。呈 Cu_2S 、 Cu_2O 、 Cu_2Te 、 Cu_2Se 、 Ag_2Se 等稳定化合物存在于阳极泥中的氧、硫、硒、碲等元素，电解时亦进入阳极泥。进入阳极泥的还有以 PbSO_4 存在的铅和以 $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 水解沉淀的锡。

阳极中的铁和锌含量极微，电解时与镍一齐溶入电解液中。一些不溶性化合物如氧化亚镍和镍云母等会在阳极表面形成不溶薄膜，导致槽压升高并引起阳极钝化。

砷、锑、铋收于电位与铜相近，电解时可能会在阴极析出。它们还会生成极细的絮状物 SbAsO_4 和 BiAsO_4 砷酸盐，飘浮在电解液中，机械地粘附在阴极上，其粘附量相当于砷锑析出量的两倍。锑进入阴极的数量比砷大，故锑的危害更为突出。

电解液需要净化以除去电解过程中积累的杂质。

2.3 设备、试料及实验装置

(1) 实验设备

直流稳流器，YJ-10A 型；玻璃恒温水浴，附温度指示浴，附温度指示控制仪，WMZK-01 型；输液泵，SYB-Z 型；直流数字电压表，PZ8 型；阳极板、阴极片、烧杯等。

(2) 试料

电解液组成 (g/l): Cu^{2+} 40-50; Ni^{2+} <15; H_2SO_4 180-240; Fe <5; As <5; Sb <0.8。添加剂 (g/l-Cu): 骨胶 25-40; 硫脲 20-50; 干酪素 15-40; 盐酸 300-500ml/tCu。

(3) 实验装置

联接图见图 4-1

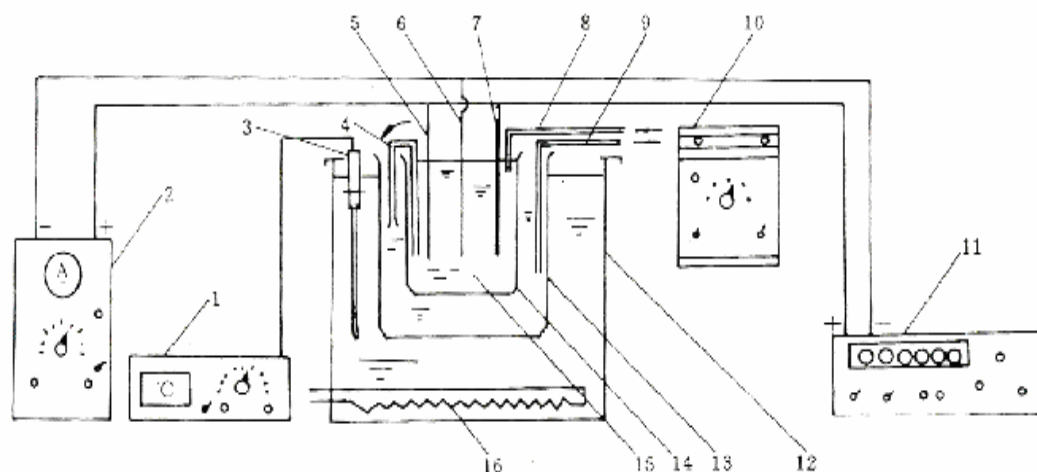


图 4-1 铜电解精炼实验设备联接图

1-温度指示控制仪；2-直流稳流器；3-热敏元件；4-出液管；5、7-铜阳极；6-铜阴极；8-进液管；9-出液管；10-循环泵；11-直流数字电压表；12-玻璃水浴；13、14-烧杯；15-电解液；16-加热电阻丝

2.4 实验步骤

(1) 拟定铜电解精炼的技术条件：电解液温度：55-60℃；阴极电流密度：180-250A/m²；电解时间：2-3h；同极间距 70-90mm；电解液循环速度 50-100ml/min；

(2) 电解液预先配制好，并给出组成，将其注入电解槽中，一并放到水浴

里，按要求升温至实验温度，接通循环泵，开始循环，按要求调整好循环量；

(3) 两块阳极和一片阴极分别称重，挂在导电棒上，放入电解槽中，调好极距，测出阴极的浸泡面积，计算出所需电流强度；

(4) 接好线路，认真检查后，开始通电，记时。达到预定时间后，停电，取出阳极、阴极，放入烧杯内，用沸水煮洗 2 分钟，烘干、称重；

(5) 整理好设备

2.5 注意事项

(1) 电解槽内电解液的循环方式可自定。

(2) 电解精炼实验用设备可根据各自情况选择。

2.6 实验记录

电解液成分 (g/l): Cu _____; Ni _____; Fe _____;
H₂SO₄ _____; As _____; Sb _____。

电流密度 (A/m²): _____; 阳极、阴极电解前重量: _____;
阳极、阴极电解后重量: _____。

表 4-1 实验记录表

时间 (h·m)	电流 (A)	槽电压 (V)	温度 (°C)	极间距 (mm)	循环量 (m/min)	注

2.7 数据处理与编写报告

(1) 数据处理

计算电流效率

$$\text{计算电流效率} = \frac{\text{实际析出铜量}(g)}{1.186 * \text{电解时间}(h) * \text{电流}(A)} * 100\%$$

式中 1.186——铜的电化当量，(g/A·h)；

计算电能消耗

$$\text{电能消耗} = \frac{\text{平均槽电压}(V) * 1000}{1.186 * \text{电效}(\%)} (kWh/t.Cu)$$

(2) 编写报告

报告应包括：实验日期、名称、目的、原理简述、技术条件、记录、数据处理，对实验结果的分析讨论。

2.8 思考题

(1) 铜的溶解速度与沉积速度是否相同？如何解决？

(2) 电解过程中如何克服Cu⁺影响？

(3) 如何降低电能消耗？

2.9 参考文献

[1][52][11]