

聚焦铜电解

并流沉淀法降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的研究

王军辉¹, 姚夏妍^{2,3}, 焦晓斌¹, 牛永胜^{2,3}, 汪友元^{2,3}, 鲁兴武^{2,3},
余江鸿^{2,3}, 席丽丽¹

(1. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900; 2. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900;
3. 甘肃省有色金属冶炼新工艺及伴生稀散金属高效综合利用重点实验室, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 铜电解液中的 As、Sb、Bi 离子含量是影响阴极铜质量的重要因素, 现有的电解沉积法电耗高、铜损失量大, 萃取方法和离子交换法存在液量大的缺陷。本文利用 SO₂ 还原 As⁵⁺ 和 Sb⁵⁺、H₂O₂ 氧化 As³⁺ 和 Sb³⁺ 调整化合价, 促使砷锑铋形成沉淀阳极泥的原理, 进行了二氧化硫和双氧水并流沉淀方法降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的实验研究, 结果表明: 一定条件下, 单独向铜电解液中通入 SO₂ 可以降低 Sb 离子浓度, 但 As、Bi 离子浓度的变化幅度不大; 单独向铜电解液中通入 H₂O₂ 可以降低 As、Sb 离子浓度, 但也会降低 Cu、Bi 离子浓度, 严重时导致阳极钝化; 在最佳条件下, H₂O₂ 采用滴加方式、加入量为 4 mL/L、SO₂ 进气浓度为 0.125 g/L、搅拌速度为 250 r/min、反应温度为 50 ℃, 并流沉淀技术可以实现降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的目的, 且不会出现阳极钝化现象。

[关键词] 铜电解液; 砷锑铋离子; 并流沉淀法; 阴极铜质量; 沉淀阳极泥; 漂浮阳极泥; 阳极钝化; 铜损失

[中图分类号] TF811; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0001-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.001

0 引言

铜电解精炼过程中电解液的清晰度是保证阴极铜质量的必要条件, 尤其是在高电流密度下, 电解液必须经过净化, 以减轻杂质离子对阴极铜质量的影响^[1]。在所有的杂质离子中, As、Sb 及 Bi 离子的电位与 Cu²⁺ 接近, 既能和阳极铜一起溶解, 同时又可

与 Cu²⁺ 一起在阴极上析出, 还能以其他形式进入阴极, 成为铜电解过程最有害的杂质。正常情况下, 电解液中的 As、Sb 离子在电解液中主要以 AsO₄³⁻、SbO₃⁻ 或以 AsO₃⁻、SbO₄⁻ 形式存在, 此时会形成沉淀阳极泥, 有助于改善阴极铜质量; 其他情况会以漂浮阳极泥形态存在, 漂浮阳极泥产生的原因相对较复杂^[2-4], 但其比重轻、溶解度小、表面活性大, 极易附着在阴极铜表面上, 影响铜的电极结晶成核过程^[5]。因此, 铜电解液砷锑铋的净化一直是湿法冶金领域的研究热点。

现有的主流净化方法大致可以分为两类: 一种是电解沉积法, 砷锑铋离子与 Cu²⁺ 浓度一同被降低, 存在电耗高、铜损失量大的问题; 第二种是采用萃取剂或树脂通过萃取方法或离子交换法降低砷锑铋离子浓度, 但实际生产中存在液量大的缺陷。最近, 有研究人员采用吸附法及膜分离法使砷锑铋离

[收稿日期] 2020-11-10

[作者简介] 王军辉(1974—), 男, 本科, 高级工程师, 甘肃靖远, 主要从事有色金属冶炼工艺的研发与管理。

[通信作者] 姚夏妍(1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事有色金属冶炼工艺的研发与设计。

[基金项目] 甘肃省工业绿色低碳转型升级研究课题(GGLD-2019-28)

[引用格式] 王军辉, 姚夏妍, 焦晓斌, 等. 并流沉淀法降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 1-8.

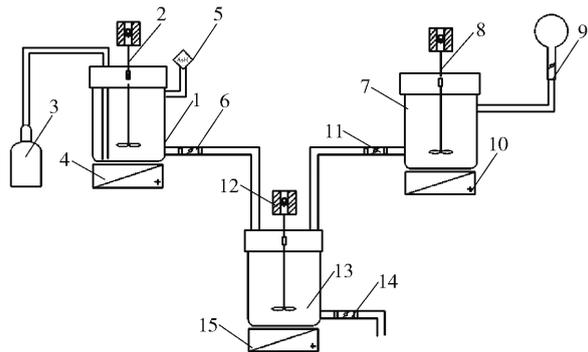
子从铜电解液中分离^[6],此方法虽有大量研究,但尚未实现工业化应用。

一般而言,铜电解过程中不同价态的 As、Sb、Bi 会形成 SbAsO_4 、 BiAsO_4 等化合物,如 As^{5+} 和 Sb^{3+} 结合形成 SbAsO_4 沉淀, As^{3+} 和 Sb^{5+} 结合形成 AsSbO_4 沉淀,因此,可以通过 SO_2 还原 As^{5+} 和 Sb^{5+} 、 H_2O_2 氧化 As^{3+} 和 Sb^{3+} 来调整化合价,促使砷锑铋形成沉淀阳极泥。为了减少氧化剂与还原剂的接触几率而造成试剂浪费,本文利用分流手段,以铜电解液中 Cu^{2+} 及砷锑铋离子为研究对象,开展并流沉淀法降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的实验,研究 SO_2 和 H_2O_2 的加入量和温度对铜和砷锑铋离子浓度的影响,并分析对流沉淀法降低铜电解液中砷锑铋杂质离子的机理。

1 实验介绍

1.1 实验装置

图 1 是实验装置示意图,整个循环系统由管道、阀门、 SO_2 储气瓶、双氧水滴加装置、反应罐、砷化氢 (AsH_3) 检测仪、加热装置以及搅拌装置组成。其中, SO_2 储气瓶自带流量调节装置,实验过程中 AsH_3 检测仪用于检测 AsH_3 的逸出浓度,并以此确定 SO_2 的进气量。 H_2O_2 通过滴加方式进入到反应罐中,温度通过加热装置调节,实验过程中所用设备的详细信息如表 1 所示。



1 - SO_2 反应罐; 2 - 搅拌装置; 3 - SO_2 储气瓶; 4 - SO_2 反应加热装置; 5 - 砷化氢检测仪; 6 - 阀门; 7 - H_2O_2 反应罐; 8 - 搅拌装置; 9 - H_2O_2 滴加装置; 10 - H_2O_2 反应加热装置; 11 - 阀门; 12 - 并流混合搅拌装置; 13 - 并流混合反应装置; 14 - 出口口; 15 - 并流混合加热装置

图 1 实验装置示意图

1.2 实验原料

实验所用的铜电解液由白银有色集团股份有限

公司铜业公司提供,主要成分及含量见表 2。

表 1 主要实验设备

设备名称	设备型号	生产厂家
分析天平	ATY124	Shimadzu Philippines Manufacturing . INC.
超纯水仪	UPD-I-20T	成都超纯科技公司
砷化氢检测仪	GASTiger3000-AsH ₃	深圳市万安迪科技有限公司
阀门	HQ-LBSS1	江苏美安特自动化仪表有限公司
循环泵	MD-70RM	苏州市金环环保设备有限公司
搅拌装置	IKA RW20 数显型	上海泰坦科技股份有限公司
加热装置	SET3020	深圳市帆与航电子科技有限公司
反应罐	定制	苏州市金环环保设备有限公司

表 2 铜电解液的化学成分 g/L

成分	Cu^{2+}	H_2SO_4	As^{5+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}
含量	40.5	168.4	11.35	0.24	0.19

实验所用的 SO_2 纯度达到 99.96%,由白银有色集团股份有限公司铜业公司提供。

实验所用的氧化剂为浓度 30% H_2O_2 ,由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.3 实验方法

实验分三部分,第一部分确定通入 SO_2 浓度,并考察温度对 SO_2 还原铜电解液的影响;第二部分确定 H_2O_2 的加入量,并考察温度对 H_2O_2 氧化铜电解液的影响;第三部分考察温度对并流法沉淀铜电解液杂质的影响。

1) 取一定量的铜电解液加入 SO_2 反应罐和 H_2O_2 反应罐,向 SO_2 反应罐通入 SO_2 ,时刻观察砷化氢检测仪的显示器,当逸出 AsH_3 浓度达到 0.03 mg/m^3 时,即为 SO_2 的最佳通入量,根据反应时间可计算出 SO_2 最佳浓度,其中,反应时间设置为 10 min。

2) 开启加热装置将两罐的铜电解液加热至实验设置的温度,同时开启砷化氢检测仪,通过阀门调节 SO_2 和 H_2O_2 的加入量,结合砷化氢检测仪,根据电解液中砷锑铋离子浓度最适合生成沉淀的条件得到 H_2O_2 加入量、反应时间、温度与搅拌速度的最佳值,各实验反应 60 min 后检测电解液离子浓度。

3) 量取一定量的铜电解液分别置于 SO_2 反应罐和 H_2O_2 反应罐中,同时开启两反应罐的加热装

置、搅拌装置,开启阀门6和11,将SO₂反应罐和H₂O₂反应罐中的铜电解液并流至并流混合反应罐中,按照已确定的H₂O₂加入量、SO₂进气浓度、搅拌速度、反应时间等实验条件,研究温度对并流法沉淀铜电解液中砷锑铋杂质的影响,并确定最佳温度。

1.4 实验原则

1)尽可能按照化学反应配比As⁵⁺与Sb³⁺、As³⁺与Sb⁵⁺的比例,尽量使铜电解液中的砷、锑、铋离子生成沉淀,减少杂质含量。

2)尽可能保持Cu²⁺浓度稳定,不对铜电解工序造成影响。铜电解过程中阳极铜中的砷锑铋在电解过程中首先以三价离子形式进入电解液,并流沉淀法通入SO₂会促进少量As³⁺转变为As⁵⁺,Cu²⁺转变为Cu⁺,导致Cu₃As与AsH₃形成,引起Cu²⁺浓度降低以及AsH₃气体的逸出。同时,向电解液中滴加H₂O₂会促使Cu⁺和As³⁺不断被氧化,导致Cu₃As的形成量减少,从而影响Cu²⁺浓度的变化趋势,并且这种变化趋势又会受到温度的影响。因此,在一定条件下向电解液同时加入双氧水和二氧化硫可维持Cu²⁺浓度不变。

1.5 检测分析

实验过程中需要测量铜电解液中Cu²⁺与砷锑铋的离子浓度,采用火焰原子吸收分光光度法测量,为了保证实验数据的准确性,每个样品重复实验3次,取其平均值作为实验结果。

2 实验原理

正常环境条件下,铜电解液中的大部分砷以As⁵⁺存在、锑以Sb³⁺存在、铋以Bi³⁺存在,有少量的砷以As³⁺存在、锑以Sb⁵⁺存在。此时,由于离子浓度有限,会形成少量沉淀阳极泥,但电解液中的As⁵⁺与Sb⁵⁺、As³⁺与Sb³⁺也会形成漂浮阳极泥,这对生产非常不利。

分析实际生产产生的漂浮阳极泥成分,发现锑是形成漂浮阳极泥的核心元素,所以降低电解液中锑离子浓度可降低铜电解过程中形成漂浮阳极泥的概率,达到提高电解液清晰度和改善阴极铜表观质量的目的。

一定条件下向铜电解液中通入SO₂时,发生式(1)反应式。此时,部分As⁵⁺被还原为As³⁺,部分Sb⁵⁺被还原为Sb³⁺,由于铜、砷、锑、铋离子浓度存在差异,只有少量Sb⁵⁺被还原成Sb³⁺,AsO₄³⁻与

SbO₃³⁻可形成SbAsO₄沉淀;同时,SO₂将Cu²⁺还原为Cu⁺,影响正常的铜电解反应。

向电解液中通入H₂O₂时,发生式(3)反应式。此时,电解液中部分As³⁺被氧化为As⁵⁺,Sb³⁺被氧化为Sb⁵⁺,Sb⁵⁺形成HSb(OH)₆,但由于As³⁺存在的量很少,所以只能形成少量AsSbO₄沉淀;另外,加入双氧水会在电解液中促进CuO的形成,导致阳极钝化。

并流沉淀技术就是通过向电解液中通入SO₂和H₂O₂来调整As⁵⁺与Sb³⁺、As³⁺与Sb⁵⁺的比例,双氧水的氧化作用将As³⁺氧化为As⁵⁺,SO₂的还原作用将Sb⁵⁺还原为Sb³⁺,在一定条件下,可维持Cu²⁺不受损耗,提高SbAsO₄、BiAsO₄以及AsSbO₄等沉淀的形成量,减少电解液中砷、锑、铋杂质含量。具体反应原理见图2,化学反应见式(1)~(3)^[7]。

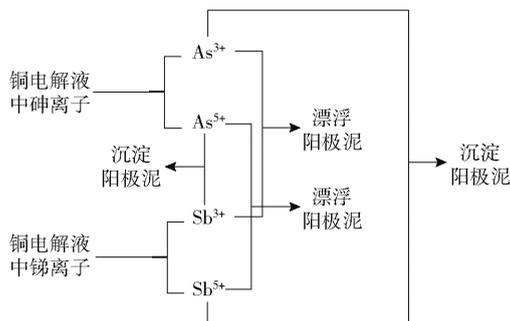
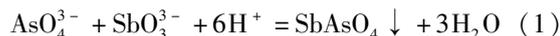


图2 铜电解过程阳极泥类型



3 实验结果与分析

3.1 SO₂还原铜电解液实验

3.1.1 SO₂进气浓度的确定

向铜电解液中通入SO₂可将电解液中As⁵⁺还原为As³⁺,与电解液中的H⁺反应,导致AsH₃的逸出。AsH₃毒性极强,我国工作场所有害因素职业接触限值(MAC)为0.03 mg/m³^[8],这是本次实验SO₂进气浓度的限制条件。

量取500 mL的铜电解液置于SO₂反应罐中,同时开启SO₂反应装置的加热装置、搅拌装置和砷化氢检测仪,在电解液温度55℃、搅拌速度250 r/min、反应时间10 min的条件下,分别考察SO₂进气浓度为0.125 g/L、0.25 g/L、0.375 g/L、0.5 g/L和0.625 g/L时砷化氢的逸出量,实验结果见图3。

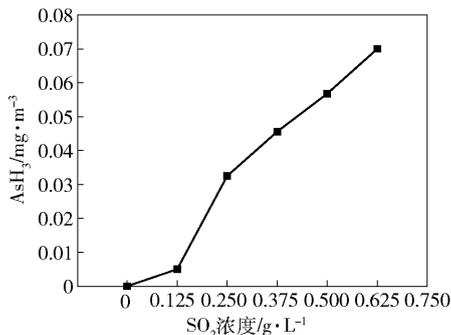


图3 SO₂ 浓度与逸出 AsH₃ 量的关系

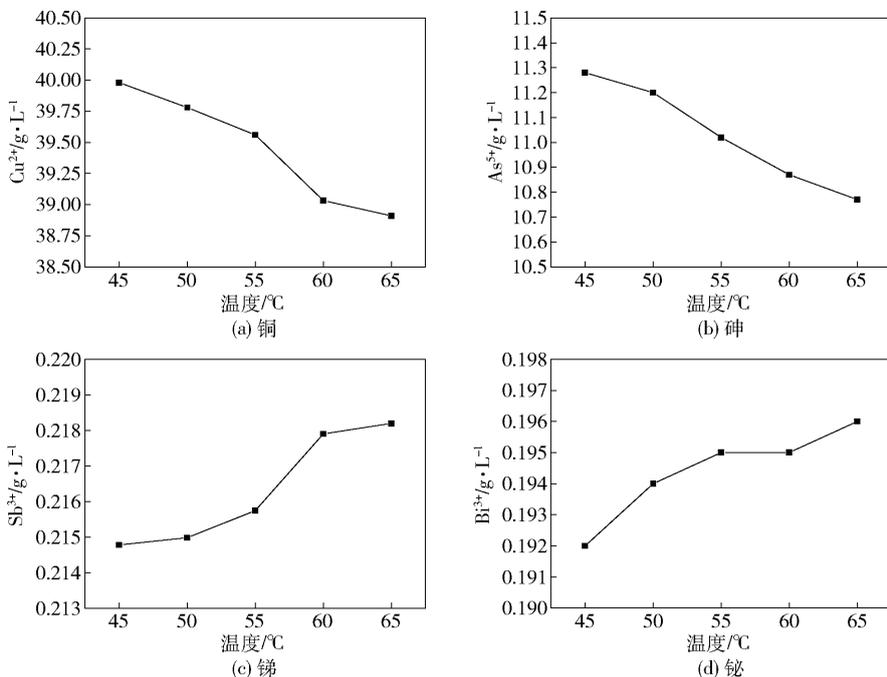


图4 SO₂ 还原温度对离子浓度的影响

由图4可以看出,在一定条件下向电解液中通入SO₂时,温度对离子浓度的影响较大。

图4(a)和图4(b)显示,实验条件下,随着温度的升高,铜、砷离子浓度逐步降低。当反应温度为65℃时,铜、砷离子浓度达到极小值,分别为38.91 g/L和10.77 g/L。

图4(c)和图4(d)显示,锑、铋离子浓度的变化趋势与砷、铜离子相反,随温度的升高而升高。当反应温度为65℃时,锑、铋离子浓度达到极大值,分别为0.218 g/L和0.196 g/L。

常温下,向电解液中通入SO₂有利于降低砷、锑离子浓度;但升高还原温度时,砷离子浓度降低,锑离子浓度升高,铋离子浓度也会升高。可见SO₂还原温度对离子浓度的影响复杂。反应温度为45℃时,虽

由图3可知,在一定条件下,SO₂进气浓度对AsH₃的生成影响较大,当SO₂的进气浓度在0.25 g/L以上时,AsH₃的逸出量大于0.03 mg/m³,超过安全限度。但SO₂浓度太小时,对电解液产生的影响有限,因此,将SO₂进气浓度设定为0.125 g/L。

3.1.2 温度对反应的影响

在SO₂进气浓度0.125 g/L、搅拌速度250 r/min、反应时间60 min的条件下,考察反应温度分别为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃时铜、砷、锑、铋离子的浓度,实验结果见图4。

然有利于保持正常的铜酸比例,锑离子浓度最低(锑是形成漂浮阳极泥的核心元素),但在此温度下砷离子浓度降低程度不大,铋离子浓度较初始浓度也有增加趋势,导致电解液的清晰度改善程度有限。

3.2 H₂O₂ 氧化铜电解液实验

3.2.1 H₂O₂ 加入量的确定

由于锑离子是形成漂浮阳极泥的核心元素^[9-10],选取锑离子为参考对象确定H₂O₂的加入量。在搅拌速度250 r/min、反应时间60 min、电解液温度55℃的条件下,分别设置双氧水的滴加量为1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL,考察双氧水的滴加量对锑离子浓度的影响。实验结果见图5。

图5显示,滴加H₂O₂可对Sb离子浓度产生影

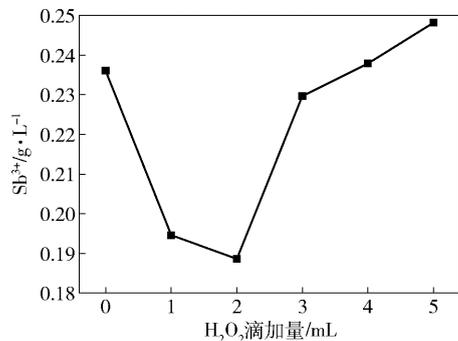


图5 H₂O₂滴加量对Sb离子浓度的影响

响。Sb离子浓度随着双氧水滴加量的增加出现先降低后增加的趋势,在双氧水滴加量为2 mL时,Sb离子浓度达到较小值,为0.185 g/L。所以选择H₂O₂加入量为2 mL,以达到电解液中Sb离子浓度最低、减少漂浮阳极泥形成量的目的。

3.2.2 温度对反应的影响

量取500 mL的铜电解液于H₂O₂反应罐中,同时开启H₂O₂反应装置的加热装置、搅拌装置,在H₂O₂加入量2 mL、搅拌速度250 r/min、反应时间60 min的条件下,分别设置电解液温度为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃,考察温度对H₂O₂氧化铜电解液的影响。实验结果见图6。

由图6可以看出,在一定条件下向电解液中滴加双氧水时,温度对离子浓度的影响较大。如图6

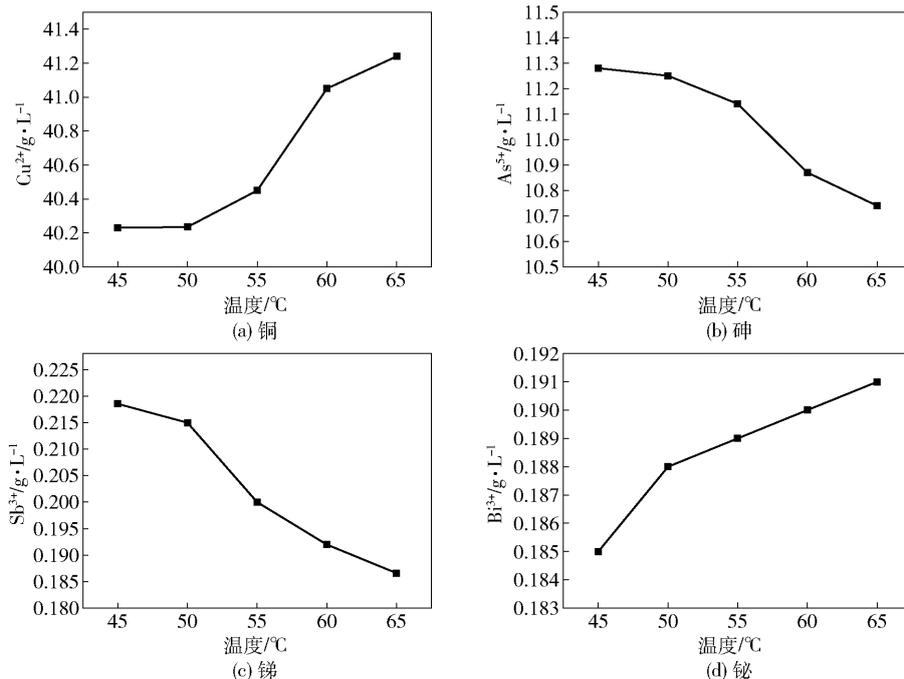


图6 温度对H₂O₂氧化铜电解液的影响

(a)所示,实验条件下,Cu²⁺浓度随着温度的升高而升高,当反应温度为65℃时,其浓度达到极大值,为41.3 g/L;图6(b)和图6(c)显示,砷、锑离子浓度随温度的升高逐步降低,当反应温度为65℃时,其浓度达到极小值,分别为10.7 g/L和0.186 g/L;图6(d)显示,铋离子浓度的变化趋势与铜离子大致相同,其浓度值随着温度的升高而升高,当反应温度为65℃时,其浓度达到极大值,为0.191 g/L。

3.3 温度对并流法沉淀铜电解液中杂质的影响

量取500 mL的铜电解液分别置于SO₂反应罐和H₂O₂反应罐中,同时开启两反应罐的加热装置(SO₂反应罐维持温度45℃,H₂O₂反应罐维持温度65℃)、搅拌装置(搅拌速度250 r/min),H₂O₂加入量2 mL,SO₂进气浓度0.125 g/L、反应时间60 min,分别设置混合反应装置温度为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃,考察温度对并流法沉淀铜电解液中砷锑铋杂质的影响。试验结果见图7。

图7显示,在一定条件下向电解液同时加入H₂O₂和SO₂时,铜、砷、锑、铋离子的浓度随温度的变化趋势均不相同。图7(a)显示,同等条件下,Cu²⁺浓度随着温度的升高出现先降低后升高的趋势:当反应温度为50℃时,其浓度值与初始值基本相同;当反应温度为55℃时,其浓度达到极小值,为39.2 g/L;当反应温度为65℃时,其浓度达到极大值,为41.6 g/L。图7(b)、图7(c)、图7(d)显示,砷、锑、铋离子浓度随温

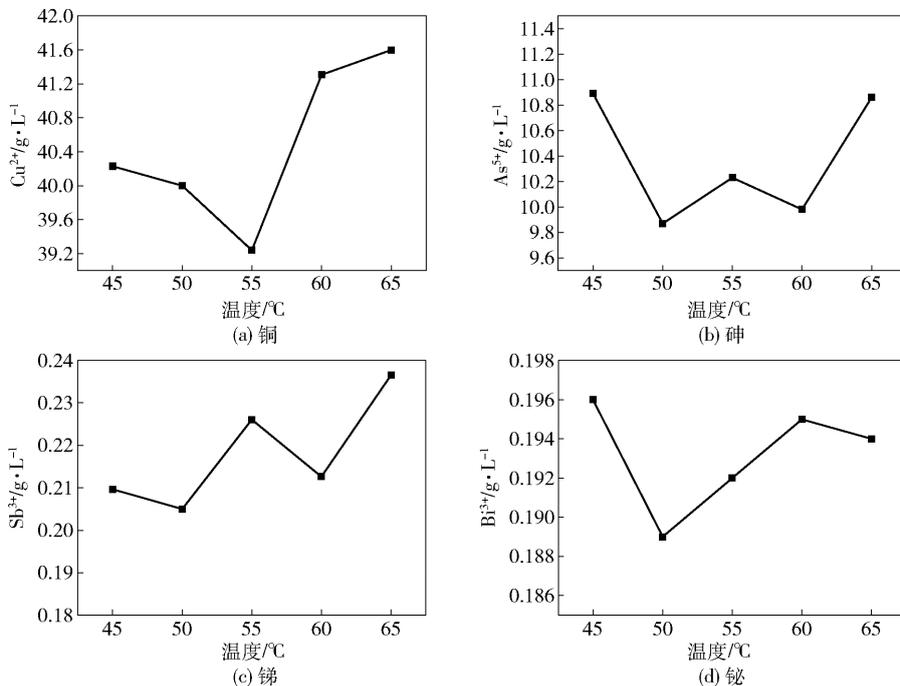


图7 温度对并流沉淀法沉淀铜电解液中杂质的影响

度的升高出现无规律的变化,当反应温度为 50 °C 时, 砷锑铋离子浓度达到极小值,分别为 9.86 g/L、0.204 g/L 和 0.189 g/L。综合考虑,最佳反应温度选择 50 °C,此条件下向电解液中同时加入 SO_2 和 H_2O_2 ,可以在保证 Cu^{2+} 浓度不变的前提下降低砷、锑、铋杂质离子浓度,提高电解液的清晰度。

3.4 并流沉淀法最佳处理条件

一般情况下,铜电解过程中电解液温度在 50 ~ 55 °C 范围波动。根据实验数据,在此温度区间内向电解液加入 SO_2 , Cu^{2+} 浓度为 39.50 ~ 39.75 g/L, 砷离子浓度为 11.20 ~ 11.25 g/L, 锑离子浓度呈增高趋势,为 0.194 ~ 0.195 g/L (图 4)。单独滴加 H_2O_2 , Cu^{2+} 浓度为 40.2 ~ 40.5 g/L, 砷离子浓度为 11.05 ~ 11.20 g/L, 锑离子浓度为 0.20 ~ 0.215 g/L, 铋离子浓度呈增高趋势,为 0.188 ~ 0.189 g/L (图 6)。在反应温度为 50 °C 时采用并流沉淀技术, Cu^{2+} 浓度为 40.10 g/L, 砷离子浓度为 9.80 g/L, 锑离子浓度为 0.205 g/L, 铋离子浓度为 0.188 g/L。由此可以看出,并流沉淀技术可在维持 Cu^{2+} 浓度稳定的前提下,最大限度地降低电解液中的砷锑铋离子浓度。

根据上述实验数据得出并流沉淀法的最佳条件: H_2O_2 采用滴加方式,加入量为 4 mL/L, SO_2 进气浓度为 0.125 g/L, 搅拌速度为 250 r/min, 反应温度为 50 °C, 反应时间可依照电解时间以及电解液中的

砷锑铋离子浓度而设置。

4 并流沉淀法处理后的铜电解液生产效果

4.1 阴极铜质量对比

在上述实验最佳处理条件下得到并流法沉淀后的铜电解液,将其进行电解,电解温度 55 °C、电压 0.35 V、电流密度 265 A/m²,开启直流电源进行电解,同时按照明胶 100 g/t、硫脲 100 g/t、盐酸 100 g/t 的量滴入电解槽中,电解 24 h 后,观察阴极铜的表现质量,并与未经并流沉淀法处理的电解液阴极铜产品进行对比,见图 8。图 8 表明,并流沉淀法对阴极铜的质量有极大的改善作用。

4.2 工艺指标及经济效益对比

与传统电积脱铜除杂工艺相比,并流沉淀法通过强化铜电解液自净化的途径降低电解液中的砷锑

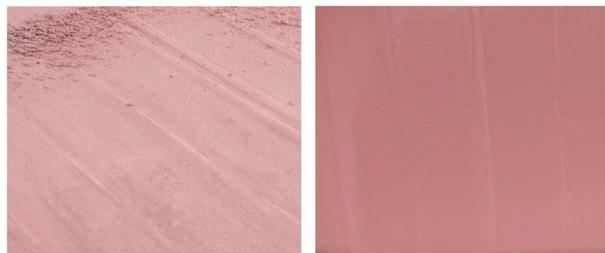


图8 并流沉淀法对阴极铜质量的影响

铋杂质离子,工艺简便快捷,可避免传统电积法除杂形成黑铜泥而造成铜元素的浪费和成本高的缺陷;同时,并流沉淀法可以直接在电解槽中进行,可处理含杂质量高的电解液或阳极铜,避免因电解液中砷锑铋含量过大而来不及及时处理造成阴极铜结粒问题。根据现场统计,铜业公司阴极铜因阳极泥粒子,价格每吨降低 200 元,阴极铜的平均结粒率 25%,所以每年损失达到 1 000 万元;采用并流沉淀技术,阴极铜结粒率降低 20%,降低损失 800 万元;由于 SO_2 自产不计价,双氧水成本为 400 万元,净液车间每年耗电 800 万元,而且采用并流沉淀技术可以缓解净液压力,降低耗电量 400 万元。综上,采用并流沉淀技术每年成本降低 800 万元。

5 结论

1) 向电解液中通入 SO_2 , 条件为:进气浓度为 0.125 g/L, 搅拌速度为 250 r/min, 反应时间为 1 h, 反应温度为 45 °C。此时, SO_2 会将 Sb^{5+} 还原为 Sb^{3+} , As^{5+} 还原为 As^{3+} , 促进 SbAsO_4 、 BiAsO_4 以及 AsSbO_4 等沉淀的形成, 最终降低 Sb 离子浓度, 但砷铋离子浓度的变化幅度不大。进一步提高温度会降低铜砷离子浓度, 同时也会导致锑铋离子浓度回升。

2) 向电解液中加入 H_2O_2 , 条件为: 搅拌速度 250 r/min, 反应时间 60 min, 电解液温度 65 °C, 滴加量 4 mL/L。此时, H_2O_2 会将 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} , As^{3+} 氧化为 As^{5+} , 形成 SbAsO_4 与 AsSbO_4 等沉淀, 降低砷锑离子浓度。但同时其也会降低铜铋离子浓度, 严重时导致阳极钝化, 较低温度对砷锑离子浓度影响不大。

3) 采用并流沉淀技术可将 SO_2 时还原成的 As^{3+} 与双氧水氧化成的 Sb^{5+} 形成沉淀化合物, AsO_4^{3-} 便与 Sb^{3+} 形成 SbAsO_4 沉淀, 最终实现降低铜电解液中砷锑铋杂质离子、提高电解液的清晰度, 降低杂质离子对阴极铜质量的影响, 减小阴极铜结粒数量的目的, 并可弥补加入单一试剂时的缺陷, 其最佳条件: SO_2 反应罐 SO_2 进气浓度为 0.125 g/L,

搅拌速度为 250 r/min, 反应时间为 60 min, 温度为 45 °C; H_2O_2 反应罐 H_2O_2 滴加量为 4 mL/L, 搅拌速度为 250 r/min, 反应时间为 60 min, 温度为 65 °C; 并流后混合反应罐的搅拌速度为 250 r/min, 反应罐中的温度维持 50 °C, 反应时间为 60 min。

[参考文献]

- [1] 姚夏妍, 王军辉, 余江鸿, 等. 磁场协同作用改善阴极铜质量的机理探讨与验证[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(3): 14-18.
- [2] YANG Jian-guang, LIU Shan, ZENG Wei-zhi, et al. Experimental analysis of the performance of innovative circulation configurations for cleaner copper electrolysis [J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105-145.
- [3] ZHANG Wang-bing, YANG Xin-an, DONG Yong-ping, et al. Application of alkaline mode electrochemical hydride generation for the detection of As and Sb using atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(7): 571-578.
- [4] ZENG Wei-zhi, WANG Shi-jie, MICHAEL L F. Experimental studies of the effects of anode composition and process parameters on anode slime adhesion and cathode copper purity by performing copper electrorefining in a pilot-scale cell [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(5): 3178-3191.
- [5] PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, CHEN Wen-mi. The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining [J]. Hydrometallurgy, 2012, 129-130: 156-160.
- [6] WEISSENBORN P K, PUGH R J. Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes [J]. Langmuir, 1995, 11(5): 1422-1426.
- [7] 彭映林, 郑雅杰, 陈文汨. 铜电解过程中 As(III) 净化作用及其氧化动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1798-1803.
- [8] 杜龙, 周天驰, 孔新红. 铜冶炼厂可燃和有毒气体检测报警设计探讨 [J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(6): 105-108.
- [9] 姚夏妍, 赵芸芸, 王军辉, 等. 循环流速对磁化铜电解过程的影响 [J]. 材料研究学报, 2020, 34(5): 392-400.
- [10] 姚夏妍, 赵芸芸, 鲁兴武, 等. 强磁场作用下磁场梯度力对铜电解过程的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11): 2695-2705.
- [11] HUG S J, CANONICA L, WEGELIN M, et al. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(10): 2114-2121.

Study on removal of As, Sb and Bi impurity ions in copper electrolyte by counterflow precipitation method

WANG Jun-hui, YAO Xia-yan, JIAO Xiao-bin, NIU Yong-sheng, WANG You-yuan,
LU Xing-wu, YU Jiang-hong, XI Li-li

Abstract: The content of As, Sb and Bi ions in the copper electrolyte is an important factor affecting the quality of the cathode copper. The existing electrolytic deposition method has high power consumption and large copper loss,

and the extraction method and ion exchange method have the defect of large liquid volume. In this paper, using SO_2 as reducing agent to reduce As^{5+} and Sb^{5+} , H_2O_2 as an oxidant to oxidize As^{3+} and Sb^{3+} , adjust the valence of arsenic, antimony and bismuth to form precipitated anode slime. An experimental study was carried out to reduce the impurity ions of arsenic, antimony and bismuth in copper electrolyte by counterflow precipitation of sulfur dioxide and hydrogen peroxide. The experiment results show that under certain conditions, the concentration of Sb ions can be reduced by pumping SO_2 into the copper electrolyte alone, but the concentration of arsenic and bismuth ions does not change much; adding H_2O_2 into the copper electrolyte alone can reduce the concentration of arsenic and antimony ions, but it will also reduce the concentration of copper and bismuth ions, which may lead to anode passivation; the best experimental conditions is H_2O_2 added dropwise, the addition amount 4 mL/L, the SO_2 inlet concentration 0.125 g/L, the stirring speed 250 r/min, and the reaction temperature 50 °C, under which counterflow precipitation technology can reduce the concentration of arsenic, antimony, bismuth impurity ions in copper electrolyte, and there will be no anode passivation.

Key words: copper electrolyte; arsenic, antimony, bismuth ion; counterflow precipitation method; cathode copper quality; precipitated anode slime; floating anode slime; anode passivation; copper loss

紫金矿业世界级佩吉铜金矿开始试生产

6月16日,紫金矿业发布公告,公司旗下位于塞尔维亚的世界级矿山丘卡卢-佩吉铜金矿上部矿带于近日正式进入试生产阶段。得益于此,塞尔维亚有望在今年第四季度成为欧洲第二大铜生产国。

佩吉铜金矿上部矿带采选项目设计年处理矿石330万吨,投产后预计年均产铜9.1万吨,产金2.5吨。目前,该项目选矿设施已完成建设,正全力推进试生产运行以及工程扫尾、绿化等工作,计划于今年9月前完成试生产阶段所有工作并提交矿业部验收,实现从矿山基建向生产运营的顺利过渡。

佩吉铜金矿是紫金矿业今年建成投产的第二家世界级矿山,是紫金矿业全资持有的全球十大高品位超大型铜金矿,分成上部矿带和下部矿带。上部矿带拥有的资源储量为铜金属128万吨、平均品位3%,金金属81吨、平均品位1.91克/吨,首采矿段为超高品位矿体;下部矿带拥有资源量为铜金属1430万吨、平均品位0.86%,金金属299吨、平均品位0.18克/吨。

2019年3月,紫金矿业收购佩吉铜金矿上带矿,当年11月,获得上、下带矿资源的全部权益。2020年初,佩吉铜金矿上部矿带正式获批矿山设施建设和采矿工程第一阶段许可,吹响了佩吉铜金矿项目全面开工建设的总号角。

2020年11月17日,佩吉铜金矿实现斜坡道与竖井贯通,打通矿石开采通风运输“大动脉”,当月28日首次揭露高品位矿体。从收购、建设到试生产,佩吉铜金矿项目仅用了不到3年时间。

据欧洲媒体报道,塞尔维亚矿业部近日表示,由于紫金矿业将在Timok铜金矿的佩吉上部矿带开矿,这将使塞尔维亚在欧洲铜总产量中的份额从5%增长到18%,塞尔维亚将在2021年第四季度成为欧洲第二大铜生产国。

6月2日,塞尔维亚总统武契奇接见紫金矿业代表团时表示,在紫金的推动下,塞尔维亚在欧洲矿业界的地位不可思议,公司用实际行动和业绩证明了自己的实力和非凡的运营管理能力。

佩吉铜金矿项目位于塞尔维亚东部,距离紫金矿业大规模在产波尔铜矿约5公里。佩吉铜金矿与波尔铜矿合计铜金属资源量超过2500万吨、金金属资源量超过650吨。两大项目的大规模协同开发,将加速提升紫金矿业的效益水平。

5月底,紫金矿业旗下世界级铜矿卡莫阿-卡库拉铜矿建成投产,同时,紫金矿业位于西藏的中国最大斑岩型铜矿驱龙铜矿也正在加快建设。世界级矿山投产接二连三,将显著提升紫金矿业的行业地位和效益水平。

(资料来源:中国有色金属学报)