

# 铈基吸附剂净化铜电解液试验研究

韩义忠<sup>1,2</sup>, 谢祥添<sup>1,2</sup>, 贾兴州<sup>1,2</sup>

(1. 阳谷祥光铜业有限公司, 山东 阳谷 252327; 2. 聊城市高纯金属材料重点实验室, 山东 阳谷 252327)

[摘要] As、Sb、Bi 杂质的脱除一直是铜电解精炼的热点问题, 目前应用最广的方法为电积法。该工艺脱除效率低、电流效率低, 阴极上可能有砷化氢剧毒气体产生, 而且不能将杂质彻底开路, 通电过程中还会有黑铜粉产生。针对此问题, 阳谷祥光铜业有限公司研发出铈基吸附剂, 该吸附剂可以吸附铜电解液中的 As、Sb、Bi, 并且可以重复再生使用, 是一种绿色环保的吸附净化方法。本文对此方法的较优工艺条件进行了试验研究, 试验表明: 吸附的最佳条件为吸附剂加入量 As/Sb = 1、温度 70 °C、搅拌速度 350 r/min, 此条件下铈基吸附剂对 As 和 Bi 的吸附率达到 80% 以上; 解吸的最佳条件为 pH 值 10、温度 60 °C, 此条件下解吸率达到 85% 以上; 吸附剂可以循环使用 40 次左右, 吸附效果良好。

[关键词] 铜电解液; 铈基吸附剂; 电积法; 吸附净化方法; As、Sb、Bi 杂质; 脱除效率; 吸附率; 循环使用

[中图分类号] TF811; TF803.2+7 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)03-0016-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.003

在制备高纯阴极铜的电解精炼过程中, 由于阳极板所含杂质元素中的 As、Sb、Bi 的电位与铜的相近, 电解时会在阳极板上析出。析出的 As、Sb、Bi 一部分会在电解液表面形成漂浮阳极泥, 另一部分则以离子的形式直接进入电解液中, As、Sb、Bi 进入电解液中的比例分别为 78.6%、37.3% 和 53.7%<sup>[1-2]</sup>。随着电解的进行, As、Sb、Bi 会在电解液中富集, 在阴极与铜离子一同析出或形成机械夹杂进入阴极铜中, 致使阴极铜的化学成分与物理规格达不到国标要求<sup>[3-4]</sup>。

为了消除 As、Sb、Bi 的影响, 满足铜电解精炼的要求, 必须对铜电解液进行净化。目前应用最广的方法为电积法, 诱导电积法由住友金属矿山株式会社(日本)于 1980 年发明, 最初该工艺对 As、Sb、Bi 的脱除效率较低, 江铜集团贵溪冶炼厂对其进行改进后大幅度提高了杂质脱除效率<sup>[5]</sup>, 但是该方法电流效率较低, 只有 10% ~ 20%, 并且当电解液中

Cu<sup>2+</sup> 浓度较低时, 在阴极上会有砷化氢剧毒气体产生的可能<sup>[6]</sup>。同时, 此工艺电积脱铜脱杂不能彻底将杂质开路, 通电过程中会有黑铜粉产生, 造成铜的损失<sup>[7]</sup>。

针对铜电解液除杂工艺存在的问题, 阳谷祥光铜业有限公司(以下简称“公司”)制备出了铈基吸附剂, 研发出一种绿色环保的吸附净化方法。该方法可以吸附铜电解液中的 As、Sb、Bi, 并且铈基吸附剂可以重复再生使用。本文对此方法的较优工艺条件进行了试验研究, 以期后期工业化应用提供理论数据。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料及仪器

1) 试验原料。试验原料包括电解液(取自公司电解车间, 成分见表 1)、氢氧化钠和自制铈基吸附剂(主要成分为氢氧化铈和三氧化铈)。

2) 试验仪器。试验仪器包括恒温水浴锅、搅拌器、真空抽滤器、电子天平和电感耦合等离子体发射光谱仪。

### 1.2 试验方法

试验包括吸附、解吸和再生能力验证三个阶段。

1) 吸附。取 500 mL 电解液, 加入吸附剂, 控制

[收稿日期] 2020-11-30

[作者简介] 韩义忠(1988—), 山东聊城人, 研究生, 中级工程师, 从事技术管理和研发工作。

[引用格式] 韩义忠, 谢祥添, 贾兴州. 铈基吸附剂净化铜电解液试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 16-20.

表1 电解液成分

成分	As/mg·L <sup>-1</sup>	Bi/mg·L <sup>-1</sup>	Na/mg·L <sup>-1</sup>	Sb/mg·L <sup>-1</sup>	Cu/g·L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g·L <sup>-1</sup>
含量	9 092.91	81.21	2 290.02	156.69	30.19	194.10

一定的试验条件,吸附2 h,分别考察吸附剂加入量、吸附温度和搅拌速度对铈基吸附剂吸附净化电解液的影响。

2)解吸。取一定量的较优条件下吸附反应得到的吸附渣,控制一定的试验条件,考察不同的pH值、解析温度对解吸率的影响。

3)再生能力验证。反复将吸附渣解吸后得到的再生吸附剂按照初次吸附的条件进行吸附,反应完成后对过滤后液进行化验分析,确定吸附剂再生次数。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 吸附试验

#### 2.1.1 吸附剂的加入量对吸附效果的影响

取500 mL电解液,控制反应条件温度为80℃、搅拌速度350 r/min、吸附时间2 h,考察吸附剂加入比例(As/Sb摩尔比)分别为0.6、0.8、1和1.2时对吸附效果的影响。在相同条件下,进行三次平行试验,取平均结果进行分析,试验结果见图1。

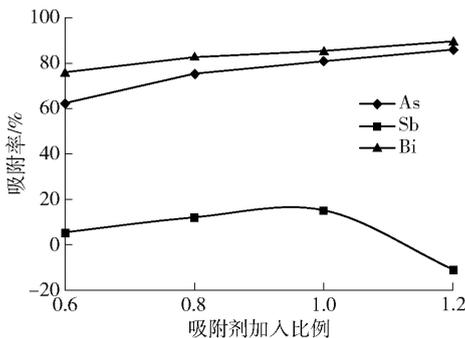
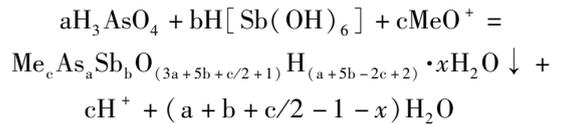
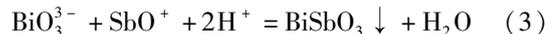
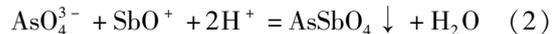


图1 吸附剂的加入比例对各杂质元素吸附率的影响

从图1可以看出:制备的铈基吸附剂可以吸附电解液中的As、Bi,在一定比例下对电解液中的Sb也有一定的吸附;随着吸附剂加入比例的增加,对As和Bi的吸附率增加,最大可以达到80%以上,但是对Sb的吸附率先增大后减小;当吸附剂加入比例约大于1:1.15时,吸附剂中的Sb会反溶至铜电解液中。

在铜电解精炼的过程中,As主要以AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和

AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>的形式存在,但空气中的氧可以将电解液中的大部分AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>氧化生成AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>[8],Sb主要以SbO<sub>3</sub><sup>3-</sup>的状态存在,其中还有少量的SbO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,Bi主要以BiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>的形式存在。铈基吸附剂吸附的主要原理是吸附剂中的Sb可以与电解液中的As、Bi反应生成铈酸盐。据研究表明,要使得砷、铈生成沉淀(即生成溶解度很小的化合物),必须使砷、铈以不同价态的形式存在,即AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和Sb<sup>3+</sup>结合生成AsSbO<sub>4</sub>[1],BiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>可以与Sb<sup>3+</sup>结合生成BiSbO<sub>3</sub>。同时电解液中的五价砷和五价铈反应生成的砷、铈酸可以吸附电解液中的As、Sb、Bi生成砷铈酸盐沉淀[9-10]。所涉及到的化学方程式见式(1)~(4)。



由图1可以看出,当吸附剂加入比例为1:1时(即加入吸附剂的干重为21 g时),对As、Sb、Bi的吸附率较高,同时由化学反应方程式也可以得到印证即化学方程式中AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>与SbO<sup>+</sup>计量数比为1:1(由于电解液中Bi的浓度与As的浓度相比很小,可以忽略不计)。由于电解液中正五价的铈含量较少,吸附剂少量加入时对其有较小的吸附能力,随着加入量的继续增加,吸附剂中的Sb会反溶至电解液中,导致对Sb的吸附率降低,甚至会造成吸附后液中铈的浓度高于原液中浓度,从而引起吸附剂的损失。因此,吸附剂的加入量以As与Sb的摩尔比1:1为宜。

#### 2.1.2 吸附温度对吸附效果的影响

取500 mL电解液,按照As/Sb=1加入吸附剂,控制反应条件搅拌速度350 r/min、吸附时间2 h,考察反应温度分别为50℃、60℃、70℃、80℃和90℃时对吸附效果的影响。在相同条件下进行三次平行试验,取平均结果进行分析,试验结果见图2。

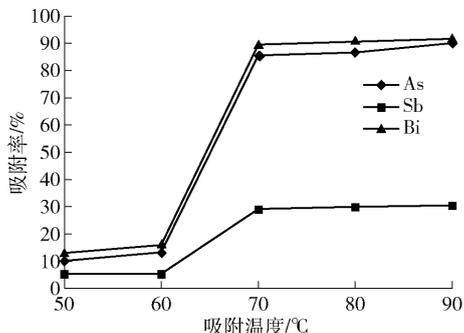


图2 吸附温度对各杂质元素吸附率的影响

从图2可以看出:各杂质元素的吸附率趋势随温度的变化明显,当吸附温度小于60℃时,三种杂质的吸附率都较低,当温度为70℃时,As和Bi的吸附率陡增至80%以上,对Sb的吸附率增至20%。随着温度的继续升高,各吸附率趋于平缓。因此,考虑到实际生产中操作环境以及能源节约问题,以吸附温度70℃为宜。

吸附温度对吸附效果的影响试验表明:吸附生成砷锑酸盐的过程为吸热反应,当温度较低时,不能满足反应所需的能量,因此吸附效率较低;当温度大于70℃时,吸附剂的活性显著提高,并且能满足反应所需的能量,因此吸附效率随之升高。

### 2.1.3 搅拌速度对吸附效果的影响

取500 mL电解液,按照As/Sb=1加入吸附剂,控制反应条件温度70℃、吸附时间2 h,考察搅拌速度分别为150 r/min、250 r/min、350 r/min和450 r/min时对吸附效果的影响。在相同条件下,进行三次平行试验,取平均结果进行分析,试验结果见图3。

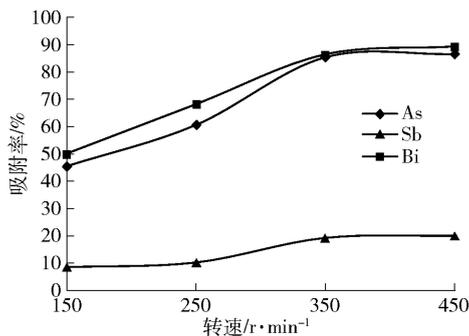


图3 搅拌速度对各杂质元素吸附率的影响

图3显示出各杂质元素吸附率随搅拌速度变化趋势明显。当搅拌速度小于250 r/min时,对三种杂质的吸附效率都较低;当搅拌速度高于350 r/min

时,对As和Bi的吸附率达到85%以上,对Sb的吸附率达到18%以上。搅拌速度较小不能使得吸附剂与电解液充分接触,搅拌速度为150 r/min时,烧杯底部有一部分吸附剂未参与反应;当转速大于350 r/min时,吸附剂与电解液接触充分,可以使吸附剂与电解液反应较完全,从而使其吸附能力充分发挥。考虑到实际情况,搅拌速度选350 r/min为宜。

## 2.2 解吸试验

称取一定量的吸附渣(吸附杂质后的吸附剂),按照吸附渣与水的固液比为1:4(质量(g)与体积(mL)的比值)加入水进行浆化,并加入NaOH调整浆液的pH值,考察不同的pH值与温度对解吸效果的影响。

### 2.2.1 解吸pH值对解吸效果的影响

取4份一定量的吸附渣加入水进行浆化,并加入NaOH分别调节pH值至8、10、12和14,在搅拌速度为350 r/min、温度为60℃条件下搅拌反应1 h,然后对过滤后液进行化验分析,考察pH值对解吸效果的影响,试验结果见图4。

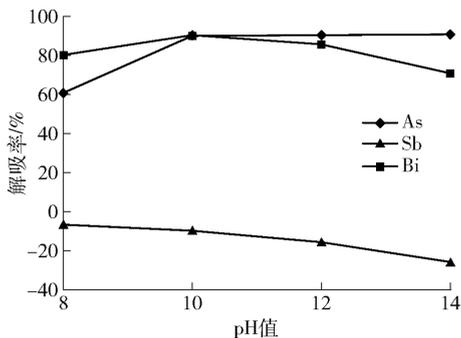


图4 pH值对各杂质元素解吸率的影响

从图4可以看出:As的解吸率随着pH值的上升而升高,当pH值为10时达到最大值,而后随着pH值的升高趋于平缓;Bi的解吸率随pH值的升高先升高后降低,pH值较高和较低均不利于Bi的解吸;在解吸过程中Sb会有返溶现象,并且随着pH值的升高返溶趋于严重。返溶不利于吸附剂的回收和重复利用,因此要尽可能的控制Sb的返溶量最低,综合对As和Bi的解吸率,选择pH值为10较佳。

### 2.2.2 解吸温度对解吸效果的影响

取一定量的吸附渣加入水进行浆化,并加入NaOH调节pH至10,设置温度分别为50℃、60℃、

70 ℃和80 ℃,搅拌反应1 h,然后对过滤后液进行化验分析,考察温度对解吸效果的影响,试验结果见图5。

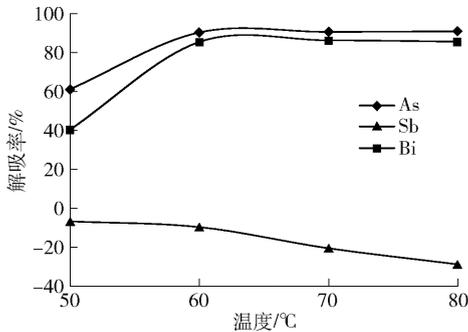


图5 解吸温度对各杂质元素解吸率的影响

从图5可以看出:当温度小于60 ℃时,As和Sb的解吸率较低,同时Sb的反溶率也较低;当温度为60 ℃时,As和Bi的解吸率达到85%以上,温度继续升高,As和Sb的解吸率趋于平缓,Sb的反溶率升高。因此,解吸温度选择60 ℃较佳。

### 2.3 解吸后吸附剂的吸附能力验证

将制备的吸附剂按照As/Sb=1加入电解液中,反应温度70 ℃,搅拌速度350 r/min,反应时间2 h,反应完成后对过滤后液进行化验分析。表2为吸附后电解液的成分。

表2 吸附剂吸附后电解液成分

成分	As/ mg·L <sup>-1</sup>	Bi/ mg·L <sup>-1</sup>	Na/ mg·L <sup>-1</sup>	Sb/ mg·L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g·L <sup>-1</sup>
含量	1 496.69	7.94	2 273.64	112.43	192.38

吸附剂对电解液中As、Sb和Bi的初次吸附率分别达到83.54%、28.25%和90.22%。

将吸附渣解吸后得到的再生吸附剂按照初次吸附的条件进行吸附,反应完成后对过滤后液进行化验分析。表3为再生吸附剂吸附后电解液的成分。

表3 再生吸附剂吸附后电解液成分

成分	As/ mg·L <sup>-1</sup>	Bi/ mg·L <sup>-1</sup>	Na/ mg·L <sup>-1</sup>	Sb/ mg·L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g·L <sup>-1</sup>
含量	1 791.77	10.26	2 254.08	132.94	191.46

经过计算,再生吸附剂对电解液中的As、Sb和Bi的吸附率分别达到80.29%、15.16%和87.36%。再生后的吸附剂可以进行下一轮的使用。

经过反复的吸附-解吸实验,计算出每一轮的

再生吸附剂对As、Sb和Bi的吸附率,其中部分轮次的吸附率见表4。

表4 再生吸附剂对As、Sb和Bi的吸附率

吸附轮次	As	Sb	Bi
第一轮	83.54	28.25	90.22
第二轮	80.29	15.16	87.36
第三轮	81.13	14.52	88.42
第五轮	80.22	14.60	87.71
第十轮	81.53	10.33	89.07
第十五轮	79.60	8.75	86.38
第二十轮	77.85	9.20	86.41
第二十五轮	73.05	5.03	80.63
第三十轮	70.54	5.33	80.06
第三十五轮	65.00	3.64	75.98
第四十轮	61.35	4.58	72.66

由于在最佳条件下不能彻底的将As、Sb和Bi解吸出来,因此随着吸附剂的循环使用,造成杂质在其中富集。由表4可知,当吸附轮次在40轮时吸附效果明显下降,必须经过特定的工艺对其中的有用成分进行回收再利用。

制备吸附剂的再生性以及除杂过程不需耗费较大的电能,大大降低了除杂成本,而且将其用于工业生产时避免了有毒气体砷化氢的产生,优化了作业环境。此方法在工业上可以替代电积脱杂使用,具有广阔的发展前景。

## 3 经济效益

传统电积法脱除砷电流效率较低,仅为10%~20%,脱除每公斤砷约消耗15 kW·h电能,其中80%~90%的电能在做无用功,而铈基吸附剂在吸附的过程中只需要消耗小部分的电能,电能主要消耗在搅拌装置、过滤装置及其他电能转化为机械能的环节,脱除每公斤砷约消耗5 kW·h电能。另外,吸附剂还可以循环再生,前期购置原料及制备费用只需一次性投入,如果按照电解车间年产50万t阴极铜计算,此工艺年创造效益约为2 700万元<sup>[11]</sup>。

## 4 结论

本文对阳谷祥光铜业有限公司研发的铈基吸附净化铜电解液工艺进行了条件优化试验,得出以下

结论。

1) 锑基吸附剂对铜电解液中的 As、Sb、Bi 具有吸附效果,而且吸附后可以对其中的 As、Sb、Bi 进行解吸。

2) 吸附的最佳条件为吸附剂加入量 As/Sb = 1、温度 70 °C、搅拌速度 350 r/min,此条件下锑基吸附剂对 As 和 Bi 的吸附率达到 80% 以上;解吸的最佳条件为 pH 值 10、温度 60 °C,此条件下解吸率达到 85% 以上。

3) 制备的吸附剂可以循环使用 40 轮,吸附效果良好,该工艺可以替代传统的电积工艺,而且流程简单、节能环保。

#### [参考文献]

- [1] 郑金旺. 铜电解精炼过程中砷、锑、铋的危害及脱除方式的进展[J]. 铜业工程, 2002(2): 17-20.
- [2] 万黎明. 化学法净化铜电解液工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

- [3] 肖发新, 毛建伟, 曹岛, 等. 铜电解液自净化研究进展[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(6): 73-79.
- [4] 鲁道荣, 林建新. 铋对阴极铜沉积微观结构的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1997(6): 76-80.
- [5] 邱文顺, 柴兴亮, 叶锋. 浅议脱铜脱砷电积及其电单耗[J]. 有色设备, 2017(2): 50-56.
- [6] 毛志琨. 铜电解液脱铜及脱杂技术探讨[J]. 有色冶金设计与研究, 2010, 31(6): 44-47.
- [7] 左东平, 谢祥添, 赵宁宁, 等. 降低黑铜泥含铜生产实践[J]. 世界有色金属, 2019(20): 195-196.
- [8] 毛建伟. 砷在铜电解液净化中的作用机理及价态转化[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2013.
- [9] 梁永宣, 陈胜利, 郭学益. 铜电解液中 As、Sb、Bi 杂质净化研究进展[J]. 中国有色冶金, 2009(4): 69-73.
- [10] WANG Xuewen, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan, et al. Identification of arsenate antimonates in copper anode slimes[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3-4): 211-217.
- [11] 阳谷祥光铜业有限公司. 一种两脱两积净化铜电解液的方法: CN109536992B[P]. 2019-03-29.

## Study on adsorption purification process of copper electrolyte by antimony-based adsorbent

HAN Yi-zhong, XIE Xiang-tian, JIA Xing-zhou

**Abstract:** The removal of As, Sb, and Bi impurities has always been a hot issue in copper electrolytic refining. At present, the most widely method is the electrowinning. This process has disadvantages such as low removal efficiency, low current efficiency, arsenic poisonous gas generated on the cathode, and the impurities cannot be completely removed, some black copper powder produced during the electrification process. In response to this problem, Yanggu Xiangguang Copper Industry Co., Ltd. has developed an antimony-based adsorbent, which can adsorb As, Sb, and Bi in the copper electrolyte, and can be reused. It is a green and environmentally friendly adsorption purification method. In this paper, the optimal process conditions have been experimentally studied, and the results show that Under these conditions of adsorbent As/Sb = 1, the temperature 70 °C, the stirring speed 350 r/min, the adsorption rate of As and Bi reaches more than 80%; the best conditions for desorption are pH = 10 and temperature 60 °C, under these conditions, the desorption rate is over 85%; the adsorbent can be recycled for about 40 times, and the adsorption effect is good.

**Key words:** copper electrolyte; antimony-based adsorbent; electrowinning; adsorption purification; As, Sb, Bi impurities; removal efficiency; adsorption rate; cycle operation