

[文章编号] 1004 - 0609(2002) 06 - 1277 - 04

Sb 在铜电解液净化中的应用^①

王学文^{1, 2}, 陈启元¹, 龙子平², 苏中府², 尹周澜¹, 张平民¹
(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 江西铜业公司贵溪冶炼厂, 贵溪 335424)

[摘 要] 介绍了 Sb 在铜电解液净化中的应用。铜阳极泥分银渣(含 Sb 21. 35%) 以及由 Sb₂O₃和 BaSO₄ 合成的吸附剂能选择性吸附电解液中的 As, Sb, Bi。在确保电解液主要成分不变的情况下, 不论是分银渣还是合成吸附剂都能从铜电解液中吸附 90% Bi, 80% Sb 及部分 As。在讨论吸附机理的同时, 还研究了阳极铜含 Sb 对电解过程杂质在阳极泥和电解液之间的分配比例的影响。发现提高 Sb 在阳极铜里的相对含量可增大电解过程 As, Sb, Bi 进入阳极泥的比例, 从而为铜电解净液寻找了一条方便经济的途径。

[关键词] 铈吸附剂; 铜电解精炼; 溶液净化

[中图分类号] TF 811

[文献标识码] A

铜电解精炼过程中 As, Sb, Bi 等杂质在电解液中会积累。电解液中这些杂质的浓度超过一定限量将对阴极铜造成严重危害。控制电解液中杂质含量的传统方法是电积脱铜脱杂。这一方法存在许多弱点, 首先是每吨铜净液量(m³/t) 受电解工艺的限制, 即生产 1 t 阴极铜抽取净化的电解液体积不能无限扩大, 否则电解过程的铜与酸将无法平衡。其次是造成铜的损失(影响电解过程铜的直收率)、放出有害的 AsH₃ 气体、产出必须堆存及处理的黑铜泥。随着铜矿的不断开采, 优质富矿越来越少, 铜精矿中的杂质含量总体呈上升趋势, 而国际市场电解铜采用的是 IWCC 高纯阴极铜标准^[1]。传统净液工艺已难以满足生产需要, 不少厂家开始采用新的脱杂方法以确保电解生产的正常运行。

目前用于铜电解液脱杂的方法很多, 其中包括: 用锡酸^[2]或者活性碳^[3]选择性吸附电解液中的 As, Sb, Bi; 加 Ba, Sr, Pb 的碳酸盐使电解液中的 Bi 和 Sb 共沉淀^[4]; 溶剂萃取法去除电解液中的 As 和 Sb^[5]; 离子交换法脱除电解液中的 Bi 和 Sb^[6]。这些方法大多用于电解过程的辅助脱杂, 完全取代传统电积脱铜脱杂工艺的厂家还未见报道。在寻找更好的脱杂办法的过程中发现, 铈的高价氧化物对铜电解液中的 As, Sb, Bi 具有良好的选择吸附性, 铈的这一特性已在铜电解液净化中得到应用^[7]。

一碱浸分碲—氯化分金—亚硫酸钠分银的工艺流程得到的弃渣。分银渣吸附电解液中杂质的工艺过程为: 一定量的分银渣加入到装有预热的电解液的硫酸铜结晶缸内, 搅拌、吸附。吸附结束后压滤, 滤液返电解系统, 滤渣送综合回收。分银渣吸附前后的化学成分见表 1。

表 1 分银渣吸附前后的化学成分
Table 1 Compositions of residues before and after adsorption (mass fraction, %)

	As	Sb	Bi	Cu	Fe	Pb
Before adsorption	0. 18	21. 35	5. 81	0. 36	0. 35	13. 44
After adsorption	1. 92	20. 46	7. 53	0. 77	0. 27	13. 22

表 2 给出了 80 ℃时每 m³ 电解液加入 35 kg 分银渣吸附 1 h 的实验结果。在确保铜、酸不变的情况下, 分银渣可从电解液中吸附 Bi 90%, Sb 80% 及部分 As。尽管分银渣是铜阳极泥金、银生产过程的弃渣, 它用作铜电解液净化其吸附脱杂效果非常好, 但在实际应用过程却受到限制。一是分银渣的量是由阳极泥的量决定的, 无法满足大规模工业生产的需要; 二是吸附过程分银渣中所含的 Te 部分返溶(见表 2), 对阴极铜的质量构成威胁。

1 分银渣吸附铜电解液中的杂质

2 含 Sb 吸附剂脱除铜电解液中杂质

分银渣是由铜阳极泥经回转窑蒸硒—水浸分铜

含 Sb 吸附剂是按照分银渣的主要成分, 由

① [收稿日期] 2001 - 12 - 04; [修订日期] 2002 - 03 - 05 [作者简介] 王学文(1958 -), 男, 高级工程师, 博士研究生。

表 2 电解液吸附前后的化学成分

Table 2 Chemical compositions of electrolyte before and after adsorption (mg/L)

	As	Sb	Bi	Pb	Te	Cu	H ₂ SO ₄
Before adsorption	3 961	488	593	33.5	< 5	45.67 × 10 ³	180.43 × 10 ³
After adsorption	3 130	96	36	7.0	34	45.36 × 10 ³	179.94 × 10 ³

Sb₂O₃ 和 BaSO₄ 在 H₂SO₄ 和 NaCl 混合液中搅拌加入 NaClO₃ 氧化合成的。合成后液可用作吸附剂的解吸再生液。吸附剂的脱杂工艺过程与分银渣的吸附脱杂过程大致一样, 所不同的是吸附结束后过滤得到的滤饼, 分银渣是送综合回收而吸附剂是返回再生。合成吸附剂不仅与分银渣一样具有良好的选择吸附性, 而且使用后可以解吸再生重复使用。吸附剂的加入量、吸附剂重复使用次数对杂质吸附率的影响绘于图 1 和图 2。

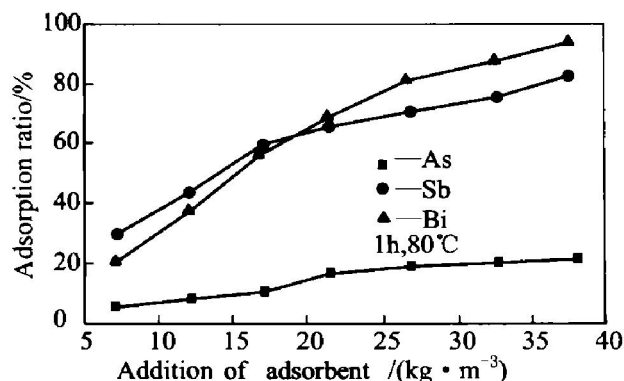


图 1 吸附剂加入量与杂质吸附率的关系

Fig. 1 Relationship between addition of adsorbent and adsorption of impurities

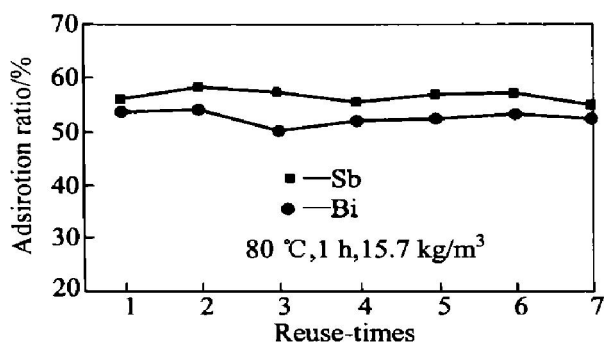


图 2 吸附剂使用次数对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of reuse-times on adsorption

被吸附剂吸附的 As, Sb, Bi 可以在 H₂SO₄ 和 NaCl 混合液中解吸下来。解吸液中的 Sb 加入适量的 NaClO₃ 氧化可以使之返回到吸附剂表面并成为其有效成分。因而随着使用次数的增多, 吸附剂的量会逐渐增加。此外, 合成吸附剂的另一特点是其

吸附过程与离子交换很相似。吸附剂的脱杂过程可以在压滤机内进行, 即当吸附剂经解吸再生、过滤洗涤后, 直接将电解液(58 °C)用泵打入压滤机吸附脱杂。图 3 所示是 400 kg 吸附剂在压滤机内处理 32 m³ 电解液的实验结果。

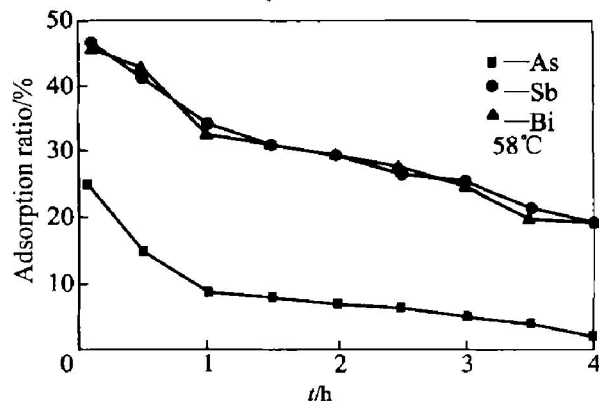


图 3 时间对吸附率的影响

Fig. 3 Effect of time on adsorption

3 高价 Sb 的氧化物吸附脱杂机理

实验证明, 无论是分银渣还是合成的吸附剂其有效成分都是 Sb 的高价氧化物, BaSO₄ 在其中只是起到骨架或载体作用, 它对铜电解液中杂质的吸附能力很弱。吸附剂中的 Sb(V) 在铜电解液中可部分电离成 SbO₂⁺ 和 SbO₃⁻, 热力学计算结果表明它们能与 SbO⁺ 形成溶解度很小的锑酸盐^[8, 9]。



$$\Delta G_1^\ominus = -7.113 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_2^\ominus = -4.056 \text{ kJ/mol}$$

由于 As, Sb, Bi 同属 VA 族, SbO₂⁺ 或 SbO₃⁻ 与 AsO⁻, SbO⁺ 及 BiO⁺ 的反应能力将是依次增强, 这与实验结果是一致的。在铜电解液中 As(III) 约占总 As 的 5%^[10], 而 As 的吸附率可达 20% 以上。Sb(V) 如何与 As(V) 结合有待进一步研究。

4 阳极铜含 Sb 量对每吨铜净液量的影响

每吨铜净液量是衡量铜电解过程电解液净化量大小的标准。不同的生产厂家每吨铜净液量不同, 大部分厂家是 0.2~0.4 m³/t, 而有些厂家却高达 0.8~1.0 m³/t。造成这一差异的原因除阳极中杂质含量不同、工艺条件不同外, 还与阳极中 Sb 与 As 和 Bi 的相对含量有关。长期以来人们在研究铜电解液净化的同时, 忽略了一个非常重要的问题, 那就是电解过程杂质在阳极泥和电解液之间的分配

比例。最近发现,当阳极中 Sb 与 As 和 Bi 的相对含量减小,As 和 Bi 在电解过程的溶出率升高,其中 Bi 尤为明显,每吨铜净液量随之增大,反之亦然,见表 3 和表 4。表 3 是贵溪冶炼厂铜电解生产统计数据,表 4 是贵溪冶炼厂 2 次元素普查的结果。铜电解过程飘浮阳极泥的产生与电解液中 Sb 的浓度有关,然而电解液中 Sb 的浓度高未必就一定会出现大量的飘浮阳极泥。株洲冶炼厂生产实践证明,用含 Sb 0.64%~1.13% 的阳极铜电解,电解液中的 Sb 长期维持在 1.0 g/L 左右照常可生产出合格的阴极铜^[11]。人们对铜电解过程飘浮阳极泥的产生及其控制进行了大量研究^[12, 13],但飘浮阳极泥的产生机理至今还不清楚。只要工艺条件不发生大的波动,添加剂正常,飘浮阳极泥在电解槽中大量出现的机遇就很少^[14]。

从表 3 和表 4 可以看出,阳极中 Sb 与 As, Bi 的相对含量升高,阳极泥中杂质含量升高,在阳极铜杂质含量明显升高的情况下,维持吨铜净液量不变电解液杂质(Sb, Bi)含量呈下降趋势,并且在此期间电解得到的是高纯阴极铜。

此外,还有一些铜电解液净化工艺也与 Sb 有关,如铜电解液还原-氧化脱杂工艺要求溶液中 Sb 的浓度不能太低,这一脱杂过程被认为是形成了砷酸盐^[10],究竟形成是砷酸盐还是锑酸盐这不属本文讨论的范围,但 Sb 在其中起到关键的作用却是事实。铜电解液除锑脱杂净化法也只有当溶液中含

表 3 阳极铜杂质含量与阳极泥杂质含量的关系

Table 3 Relationship between impurities content in anode copper and in slime

Anode copper		
$w(\text{As})/\%$	$w(\text{Sb})/\%$	$w(\text{Bi})/\%$
0.19	0.060	0.040
0.21	0.081	0.037
0.24	0.100	0.053
Slime		
$w(\text{As})/\%$	$w(\text{Sb})/\%$	$w(\text{Bi})/\%$
4.98	6.32	2.00
5.16	8.47	2.50
5.40	10.80	3.01
Electrolyte		
$\rho(\text{As})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Sb})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Bi})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
3 838	457	643
3 850	470	611
4 682	463	603

表 4 阳极铜中 Sb 量对电解过程杂质分配比例影响的调查结果

Table 4 Survey results of influence of Sb content in copper anode on distribution of impurities during electrorefining

Items	$w(\text{As})/\%$	$w(\text{Sb})/\%$	$w(\text{Bi})/\%$
Anode copper	0.140	0.066	0.038
1st anode slime	3.91	5.40	2.30
Anode slime to electrolyte ratio	0.61	2.39	1.36
Anode copper	0.078	0.042	0.045
2nd anode slime	3.24	3.70	2.43
Anode slime to electrolyte ratio	0.71	1.78	0.91

有一定量的 Sb 才能将 As, Bi 与之共沉淀^[15]。

5 结束语

Sb 是铜电解精炼过程的有害元素,但它的高价氧化物能选择性地吸附铜电解液中的 As, Sb, Bi, 利用这一特性既可合成含 Sb 的吸附剂对铜电解液进行净化,又可通过调节炼铜原料中杂质之间的相对含量来增大电解过程杂质进入阳极泥的比例,减小每吨铜净液量,降低生产成本,提高现行炼铜工艺对原料的适应能力。

[REFERENCES]

[1] Shibata T, Hashiuchi M, Kato T. For removing impurities from electrolyte[A]. Hoffmann J E. The Electrorefining and Winning of Copper[C]. Warrendale: Metal Society Inc, 1987. 99 - 116.

[2] Schuize R. Process for preventing supersaturation of electrolytes with arsenic, antimony and bismuth[P]. U S Patent: 3696012, 1972 - 03 - 10.

[3] Toyabe K , Segawa C , Sato H . Impurity control of electrolyte at Sumitomo Niihara copper refinery [A]. Hoffmann J E. The Electrorefining and Winning of Copper[C]. Warrendale: Metal Society Inc, 1987. 117 - 128.

[4] Olli V J. Process for selective removal of bismuth and antimony from an electrolyte, especially in electrolytic refining of copper[P]. U S Patent: 4157946, 1979 - 12 - 06.

[5] Navarro P, Simpson J, Alguacil F J. Removal of antimony(III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM [J]. Hydrometallurgy,

- 1999, 53: 121 - 131.
- [6] Douglas S F. Solution purification[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30: 327 - 344.
- [7] WANG Xue-wen, LONG Zi-ping, SU Zhong-fu, et al. Adsorption of impurities in copper electrolyte onto silver extracted residue of copper anode slime[A]. YANG X W. ICHM'98[C]. Kunming: International Academic Press, 1998. 660 - 662.
- [8] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 20 - 21.
- ZHAO Tian-cong. Metallurgy of Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 20 - 21.
- [9] 钟竹前, 梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988. 417 - 423.
- ZHONG Zhur-qian, MEI Guang-gui. Application of Diagrams of Chemical Potential in Hydrometallurgy and Purification of Waste Water[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1988. 417 - 423.
- [10] 傅作健. 铜电解液的净化脱砷问题[J]. 有色金属, 1977 (3): 45 - 52.
- FU Zuor-jian. Arsenic removal in copper electrolyte purifying[J]. Nonferrous Metals, 1977 (3): 45 - 52.
- [11] 谭清华. 锑对铜冶炼过程的影响及控制[J]. 株冶科技, 1997, 25(1): 21 - 24.
- TAN Qing-hua. The influence of antimony on copper smelting and electrorefining and the control of it [J]. Science & Technology of Zhuzhou Smelter, 1997, 25(1): 21 - 24.
- [12] Abe S, Takasawa Y. Prevention of floating slimes precipitation[A]. Hoffmann J E. The Electrorefining and Winning of Copper[C]. Warrendale: Metal Society Inc, 1987. 87 - 98.
- [13] Petkova E N. Mechanism of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrorefining of anode copper [J]. Hydrometallurgy, 1997, 46: 277 - 286.
- [14] Braun T B, Rawking J R, Richards K J. Factors of affecting the quality of electrorefined cathode copper[A]. Yannopoulos J C, Agarwal J C. Extractive Metallurgy of Copper[C]. New York: Metal Society Inc, 1976. 511 - 524.
- [15] 王学文, 苏中府, 肖炳瑞. 一种铜电解液除锑脱杂方法[P]. 中国专利: 1254025, 2000 - 24 - 05.
- WANG Xue-wen, SU Zhong-fu, XIAO Bing-rui. Method of removing antimony with other impurities from copper electrolyte[P]. Chinese Patent: 1254025, 2000 - 24 - 05.

Application of antimony in purification of copper electrolyte

WANG Xue-wen^{1, 2}, CHEN Qiyuan¹, LONG Zi-ping², SU Zhong-fu²,
YIN Zhou-lan¹, ZHANG Ping-min¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Guixi Smelter, Jiangxi Copper Corporation, Guixi 335424, China)

[Abstract] The application of antimony in the purification of copper electrolyte was presented. Copper anode slime residue extracted silver (Sb content 21.35%) and the adsorbent synthesized with Sb₂O₃ and BaSO₄ can selectively adsorb As, Sb and Bi from copper electrolyte. Under the conditions of fixed contents of Cu and H₂SO₄ in copper electrolyte, both the residue and the adsorbent can adsorb 90% of Bi, 80% of Sb as well as parts of As. Besides the mechanism of adsorption was discussed, the influence of antimony content in copper anode on the distribution of impurities between anode slime and electrolyte was studied. It was found that by increasing the content of Sb in anode properly, the amount of impurities remained in electrolyte can be markedly reduced, so the amount of electrolyte to be purified can be reduced.

[Key words] antimony adsorbent; copper electrorefining; solution purification

(编辑 陈爱华)