



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106086936 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201610775577.9

C22B 30/00(2006.01)

(22)申请日 2016.08.31

(71)申请人 紫金铜业有限公司

地址 364204 福建省龙岩市上杭县蛟洋镇  
蛟洋工业区

(72)发明人 张焕然 袁水平 林泓富 吴健辉  
王俊娥 廖元杭 陈杭 苏秀珠  
刘晓英 熊家春

(74)专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所  
有限公司 35204

代理人 钟善招

(51)Int.Cl.

C25C 1/12(2006.01)

C25C 7/06(2006.01)

C22B 7/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种铜电解液净化除杂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铜电解液净化除杂的方法,先采用铋盐作为化学沉淀剂共沉淀脱除电解液中的砷、锑、铋并固液分离;而后利用氢氧化钠将所得固体沉淀物进行沉淀剂碱浸再生;再将所得除杂后液进行分段电积脱铜,脱铜操作采用不溶铅为阳极,不锈钢为阴极,脱铜后液返电解系统。该方法具有投资少、工艺简单、操作方便、脱杂效果好、无污染的特点,实现了开路铜电解液中砷、锑、铋等杂质的高效、低成本脱除,达到了铜回收和电解废液净化回用的目的。

1. 一种铜电解液净化除杂的方法,其特征是:先采用化学沉淀剂共沉淀脱除电解液中的砷、锑、铋,而后进行沉淀剂碱浸再生,再把净化后液电积脱铜后返电解系统的工艺,具体操作步骤如下:

- A. 将沉淀剂投加至铜电解液,使溶液中杂质砷、锑、铋共沉淀脱除,固液分离;
- B. 将步骤A所得固体沉淀物碱浸再生;碱浸条件:氢氧化钠质量浓度20~80g/L,碱浸液和共沉淀物的体积质量比为(3~8):1 ml /g,反应温度75℃~90℃,反应时间30min~2h;
- C. 将步骤A所得除杂后液送电积脱铜,采用分段电积脱铜,脱铜后液返电解系统;脱铜操作采用不溶铅为阳极,不锈钢为阴极,电解液循环流速2~3m<sup>3</sup>/h,根据铜离子浓度变化控制不同电流密度;各段脱铜的技术参数为:

第一段:铜离子浓度50g/L~25g/L,电流密度220A/m<sup>2</sup>~260A/m<sup>2</sup>;

第二段:铜离子浓度25g/L~10g/L,电流密度200A/m<sup>2</sup>~220A/m<sup>2</sup>,

第三段:铜离子浓度10g/L~3g/L,电流密度180A/m<sup>2</sup>~200A/m<sup>2</sup>。

2. 根据权利要求1所述一种铜电解液净化除杂的方法,其特征是:所述步骤A的沉淀剂为以下物料中的一种或两种以上的组合:包括氧化铋、硝酸铋、硫酸铋、氯化铋的铋盐;沉淀剂的添加数量以电解液中As含量为依据,按摩尔质量m(Bi):m(As)=(0.8~2):1添加,温度为50~70℃,反应时间为15min~1h。

## 一种铜电解液净化除杂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属湿法冶金资源循环再利用技术,特别涉及一种铜电解液净化除杂的方法。

### 背景技术

[0002] 铜电解过程中,阳极板中部分砷、锑、铋等杂质会一起化学溶解进入电解液中。由于这些杂质的析出电位与铜的析出电位相近,当电解液中的砷、锑、铋累积到一定含量的时候,便会与铜一起在阴极析出,从而影响阴极产品的质量。因此,为保证铜电解过程正常进行,需要及时对电解液进行开路净化。铜电解液净化的传统工艺为:首先开路电解液蒸发、结晶制备硫酸铜,再把结晶母液采用诱导法脱除砷、锑、铋等杂质,最后将脱杂后液返回电解系统。该工艺目前在铜电解行业应用普遍,但存在能耗高、脱杂效率低、操作环境差等问题。

[0003] 铜电解精炼过程中,生产1吨阴极铜,通常要净化0.4~0.6m<sup>3</sup>电解液,才能使电解液中的杂质离子维持在不致影响正常阴极铜产品质量的水平。随着炼铜工业的飞速发展,优质铜精矿越来越少,矿产阳极铜中砷、锑、铋等杂质含量呈不断上升趋势,铜电解精炼吨铜净液量也不得不随之增大。吨铜净液量增加,会增加铜电解精炼的成本,目前行业铜电解液中砷脱除成本约20000元/吨,另外还会造成电解精炼过程铜的直收率下降,电解液中铜、酸难以平衡。因此,国内外学者们一直在寻求新的铜电解液净化工艺,并开发出许多有效除砷、锑、铋的方法,其中包括锡酸及活性炭吸附净化,碳酸钡、碳酸锶共沉淀铋,含锑吸附剂吸附砷、锑、铋,吸附树脂吸附锑、铋等技术。但这些方法不同程度存在脱杂效率低、固定投资大,并且会对电解液产生一定副作用。

[0004] 也有人研究利用电解液自身的净化能力来促进杂质脱除的方法:往电解液中添加高砷溶液或砷盐,使砷、锑和铋共沉淀进入阳极泥;该方法虽然投资省,使用初期效果明显,但是随着时间延长,净化效果变差。还有人通过控制阳极板中Sb/Bi的相对质量比,提高电解液中As的浓度,降低As(III)/As(V)浓度比,加快As、Sb和Bi生成砷锑酸盐的速度,达到净化电解液的目的;该方法虽然工艺简单,试剂消耗少,对电解工艺无副作用,但是对火法精炼要求高,实施困难。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种投资少、工艺简单、操作方便、脱杂效果好、无污染的铜电解液净化除杂的工艺方法,实现开路铜电解液中砷、锑、铋等杂质的高效、低成本脱除,达到铜回收和电解废液净化回用的目的。

[0006] 为实现以上目的,本发明一种铜电解液净化除杂的方法先采用化学沉淀剂共沉淀脱除电解液中的砷、锑、铋,而后进行沉淀剂碱浸再生,再把净化后液电积脱铜后返电解系统的工艺,具体操作步骤如下:

- A. 将沉淀剂投加至铜电解液,使溶液中杂质砷、锑、铋共沉淀脱除,固液分离;

B. 将步骤A所得共沉淀物碱浸再生; 碱浸条件: 氢氧化钠质量浓度20~80g/L, 碱浸液和共沉淀物的体积质量比为(3~8):1 ml /g, 反应温度75℃~90℃, 反应时间30min~2h;

C. 将步骤A所得除杂后液送电积脱铜, 采用分段电积脱铜, 脱铜后液返电解系统; 脱铜操作采用不溶铅为阳极, 不锈钢为阴极, 电解液循环流速2~3m<sup>3</sup>/h, 根据铜离子浓度变化控制不同电流密度; 各段脱铜的技术参数为:

第一段: 铜离子浓度50g/L~25g/L, 电流密度220A/m<sup>2</sup>~260A/m<sup>2</sup>;

第二段: 铜离子浓度25g/L~10g/L, 电流密度200A/m<sup>2</sup>~220A/m<sup>2</sup>,

第三段: 铜离子浓度10g/L~3g/L, 电流密度180A/m<sup>2</sup>~200A/m<sup>2</sup>。

[0007] 所述步骤A的沉淀剂为以下物料中的一种或两种以上的组合: 包括氧化铋、硝酸铋、硫酸铋、氯化铋的铋盐; 沉淀剂的添加数量以电解液中As含量为依据, 摩尔质量m(Bi):m(As)=(0.8~2):1添加, 温度为50~70℃, 反应时间为15min~1h。

[0008] 上述一种铜电解液净化除杂的方法具有以下技术特点:

(1) 提出采用铋盐作沉淀剂, 使铜电解废液中砷、锑、铋吸附共沉淀, 且沉淀剂可重复再利用。

[0009] (2) 紧密结合铜电解精炼生产实际, 提出脱杂后液采用分段电积脱铜的工艺方案, 化学沉淀脱除砷、锑、铋与电积脱铜无缝衔接, 优化产品结构: 一段生产高纯铜, 二段生产标准阴极铜, 三段生产粗铜粉。

[0010] 本发明一种铜电解液净化除杂的方法具有以下有益效果:

(1) 针对铜电解废液脱杂净化处理提出一种“化学沉淀脱杂--碱浸再生沉淀剂--电积回收铜”工艺, 处理流程简单, 砷脱除率在98%以上, 锑、铋脱除率在50%~80%;

(2) 电解液净化过程铜产品由传统工艺的高杂质粗硫酸铜转变为高纯铜和标准阴极铜, 优化了产品结构, 提高企业经济效益, 且大幅减少了返回熔炼的铜量, 节约重复生产成本。

[0011] (3) 本发明工艺流程简单, 能耗低, 除杂效果好, 具有较好的经济和社会效益。

[0012] 总之, 本发明实现了铜电解废液脱除砷、锑、铋并回收铜的目的, 开路有害杂质, 优化产品结构, 经济效益大大提高。

## 具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施方式对本发明一种铜电解液净化除杂的方法做进一步的详细说明。

[0014] 本发明一种铜电解液净化除杂的方法的工艺路线为“化学沉淀脱杂--碱浸再生沉淀剂--电积回收铜”。

[0015] 化学沉淀脱杂条件: 沉淀剂为包括氧化铋、硝酸铋、硫酸铋、氯化铋的铋盐中的一种或两种以上的组合; 沉淀剂的添加数量以电解液中As含量为依据, 摩尔质量m(Bi):m(As)=(0.8~2):1添加, 温度为50~70℃, 反应时间为15min~1h;

碱浸条件: 氢氧化钠质量浓度20~80g/L, 碱浸液和共沉淀物的体积质量比为(3~8):1 ml /g, 温度75℃~90℃, 反应时间30min~2h;

电积条件: 电解液循环流速2~3m<sup>3</sup>/h, 第一段: 铜离子浓度50g/L~25g/L, 电流密度220A/m<sup>2</sup>~260A/m<sup>2</sup>; 第二段: 铜离子浓度25g/L~10g/L, 电流密度200A/m<sup>2</sup>~220A/m<sup>2</sup>, 第三段: 铜离子

浓度 $10\text{g/L}$ - $3\text{g/L}$ ,电流密度 $180\text{A/m}^2$ - $200\text{A/m}^2$ 。

[0016] 以下列举四个实施例对本发明一种铜电解液净化除杂的方法做进一步的详细说明。

#### [0017] 实施例1

本实例中所处理铜电解废液中含Cu: $43.5\text{g/L}$ ,As: $15.8\text{g/L}$ ,Sb: $655\text{mg/L}$ ,Bi: $579\text{mg/L}$ 。处理工艺、效果如下:

(1)按摩尔质量m(Bi):m(As)=1.5:1计算所要添加的含铋沉淀剂量,投加至相应体积电解液中,温度为 $60^\circ\text{C}$ ,搅拌反应40min。砷、锑、铋沉淀率分别为98%、75%和61%。

[0018] (2)含铋沉淀剂碱浸再生,氢氧化钠质量浓度 $60\text{g/L}$ ,碱浸液和共沉淀物的体积质量比为5:1(ml/g),温度 $80^\circ\text{C}$ ;时间1.5h。砷浸出率98%,锑、铋基本未浸出。

[0019] (3)将净化后液于电积槽电积脱铜,电解液流速 $2\text{m}^3/\text{h}$ 。第一段电流密度 $250\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $43.5\text{g/L}$ 降至 $25.8\text{g/L}$ ,产品为高纯阴极铜;第二段电流密度 $210\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $25.8\text{g/L}$ 降至 $12.1\text{g/L}$ ,产品为标准阴极铜;第三段电流密度为 $190\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $12.1\text{g/L}$ 降至 $5.4\text{g/L}$ ,产品为粗铜粉。总铜脱除率为88.3%

#### 实施例2

本实例中所处理铜电解废液中含Cu: $43.5\text{g/L}$ ,As: $15.8\text{g/L}$ ,Sb: $655\text{mg/L}$ ,Bi: $579\text{mg/L}$ 。处理工艺、效果如下:

(1)按摩尔质量m(Bi):m(As)=0.8:1计算所要添加的含铋沉淀剂量,投加至相应体积电解液中,温度为 $70^\circ\text{C}$ ,搅拌反应1h。砷、锑、铋沉淀率分别为85%、73%和69%。

[0020] (2)含铋沉淀剂碱浸再生,氢氧化钠质量浓度 $80\text{g/L}$ ,碱浸液和共沉淀物的体积质量比为3:1(ml/g),温度 $75^\circ\text{C}$ ;时间2h。砷浸出率96%,锑、铋基本未浸出。

[0021] (3)将净化后液于电积槽电积脱铜,电解液流速 $2.2\text{m}^3/\text{h}$ 。第一段电流密度 $260\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $43.5\text{g/L}$ 降至 $22.5\text{g/L}$ ,产品为高纯阴极铜;第二段电流密度 $220\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $22.5\text{g/L}$ 降至 $13.2\text{g/L}$ ,产品为标准阴极铜;第三段电流密度为 $200\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $13.2\text{g/L}$ 降至 $3.2\text{g/L}$ ,产品为粗铜粉。总铜脱除率为92.6%。

#### [0022] 实施例3

本实例中所处理铜电解废液中含Cu: $43.5\text{g/L}$ ,As: $15.8\text{g/L}$ ,Sb: $655\text{mg/L}$ ,Bi: $579\text{mg/L}$ 。处理工艺、效果如下:

(1)按摩尔质量m(Bi):m(As)=2:1计算所要添加的含铋沉淀剂量,投加至相应体积电解液中,温度为 $50^\circ\text{C}$ ,搅拌反应15min。砷、锑、铋沉淀率分别为99%、76%和52%。

[0023] (2)含铋沉淀剂碱浸再生,氢氧化钠质量浓度 $20\text{g/L}$ ,碱浸液和共沉淀物的体积质量比为8:1(ml/g),温度 $90^\circ\text{C}$ ;时间30min。砷浸出率95%,锑、铋基本未浸出。

[0024] (3)将净化后液于电积槽电积脱铜,电解液流速 $2.6\text{m}^3/\text{h}$ 。第一段电流密度 $220\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $43.5\text{g/L}$ 降至 $28.4\text{g/L}$ ,产品为高纯阴极铜;第二段电流密度 $210\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $28.4\text{g/L}$ 降至 $18.3\text{g/L}$ ,产品为标准阴极铜;第三段电流密度为 $200\text{A/m}^2$ ,铜离子浓度由 $18.3\text{g/L}$ 降至 $7.5\text{g/L}$ ,产品为粗铜粉。总铜脱除率为82.8%。

#### [0025] 实施例4

本实例中所处理铜电解废液中含Cu: $48.3\text{g/L}$ ,As: $17.1\text{g/L}$ ,Sb: $587\text{mg/L}$ ,Bi: $459\text{mg/L}$ 。处理工艺、效果如下:

(1)按摩尔质量m(Bi):m(As)=1.5:1计算所要添加的含铋沉淀剂量,投加至相应体积电解液中,温度为60℃,搅拌反应40min。砷、锑、铋沉淀率分别为98%、79%和65%。

[0026] (2)含铋沉淀剂碱浸再生,氢氧化钠质量浓度60g/L,碱浸液和共沉淀物的体积质量比为5:1(m1/g),温度80℃;时间1.5h。砷浸出率98%,锑、铋基本未浸出。

[0027] (3)将净化后液于电积槽电积脱铜,电解液流速3m<sup>3</sup>/h。第一段电流密度260A/m<sup>2</sup>,铜离子浓度由48.3g/L降至22.3g/L,产品为高纯阴极铜;第二段电流密度220A/m<sup>2</sup>,铜离子浓度由22.3g/L降至10.6g/L,产品为标准阴极铜;第三段电流密度为190A/m<sup>2</sup>,铜离子浓度由10.6g/L降至4.3g/L,产品为粗铜粉。总铜脱除率为91.1%。

[0028] 各实施例的综合技术指标对比见表1。

[0029] 表1 各实施例效果对比表

	电解液 (mg/L)				脱除率%			
	Cu(g/L)	As(g/L)	Sb	Bi	Cu	As	Sb	Bi
实施例 1	43.5	15.8	655	579	88.3	98	75	61
实施例 2	43.5	15.8	655	579	92.6	85	73	69
实施例 3	43.5	15.8	655	579	82.8	99	76	52
实施例 4	48.3	17.1	587	459	91.1	98	79	65

对比以上四个实施例,实施例四的综合技术指标最好,是最佳实施例。

[0030] 本发明一种铜电解液净化除杂的方法的工艺中含铋沉淀剂添加量是影响共沉淀脱杂效果的主要因素,低于上述添加量下限时,砷沉淀不完全,脱杂效果不好,高于上述添加量上限时,砷沉淀彻底会造成铋返溶,影响整体脱杂效果;电积脱铜主要影响因素为电流密度和流速,低于上述电流密度下限时,铜沉积速度变慢,影响电流效率;高于上述电流密度上限时,沉积速度过快,会夹带其他杂质一同析出,影响产品质量;低于上述流速下限时,增加杂质析出几率,影响产品质量;高于流速上限时,铜沉积效果差。

[0031] 应当指出的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以根据上述说明加以改进或修饰,所有这些改进或修饰都应落入本发明权利要求的保护范围内。