

Removal of Iron and Antimony from Copper Electrolytes Using the Ion Exchange Method

Yan Wen

Tongling Nonferrous Metals Group Holding Co., Ltd., Tongling Anhui
Email: 15656256663@163.com

Received: Aug. 20th, 2016; accepted: Sep. 16th, 2016; published: Sep. 19th, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A lab-scale enlarging experiment on removal of iron and antimony from copper electrolytes by the ion exchange method was studied. The results show that 50% of the iron and more than 99% of the antimony are adsorbed by the ion exchange resin. After 30 bed volumes adsorption, the content of antimony in solution is less than 20 mg/L. And the adsorbed iron and antimony can be thoroughly desorbed by using 6 M HCl solution. This ion exchange resin can also adsorb some bismuth ions and nickel ions, which can be thoroughly desorbed with 6 M HCl solution. Circulation tests indicate that this method has excellent adsorption-desorption stability.

Keywords

Copper Electrolytes, Ion Exchange, Iron, Antimony, Hydrochloric Acid

离子交换法分离铜电解液中铁锑

文 燕

铜陵有色金属集团控股有限公司, 安徽 铜陵
Email: 15656256663@163.com

收稿日期: 2016年8月20日; 录用日期: 2016年9月16日; 发布日期: 2016年9月19日

摘要

本文采用离子交换树脂分离铜电解液中铁和铈进行了实验室扩大试验研究。研究表明：离子交换树脂可以吸附铜电解液中50%左右的铁和99%以上的铈。经30个床体的吸附，吸附后液中的铈含量均在20 mg/L以下，采用6 M HCl脱附剂可有效地将铁和铈洗脱。该离子交换树脂也吸附一定量的铋、镍离子，用6 M HCl可将树脂所吸附的铋和镍等离子完全脱附下来。经多次循环吸附-脱附试验表明，其稳定性良好。

关键词

铜电解液，离子交换，铁，铈，盐酸

1. 前言

电解液净化是铜电解精炼必不可少的重要工序，它直接关系到阴极铜的品质。目前，国内外电解液净化工艺主要有三类：第一类是通过电沉积法[1]使铜及砷、铈、铋一同电沉积脱除；第二类是利用化学法[2][3]使砷、铈、铋沉淀或者共沉淀；第三类是采用萃取[4]或者离子交换法[5]除去电解液中的砷、铈、铋。其中离子交换法可直接处理铜电解液而不改变电解液的组分，处理后的电解液可直接返回电解工艺过程中，且离子交换树脂可循环使用，工艺简单，便于操作，是一种较有发展前途的方法。

何万年[6][7]采用氨基烷基磷酸基离子交换树脂，净化铜电解液中的铋和铈，该离子交换树脂具有吸附净化率高、选择性好、铜和硫酸不损失等特点。Bethan McKeivitt 等人[8]比较了四种不同的离子交换树脂以净化铜电解液中的铋和铈。

S. S. Xue 等人[9]采用新型单磷酸基/磺酸基酸性树脂在铜电解液中实现对铁含量的控制。该树脂能够高选择性地将三价铁从强酸性电解液中提取出来，且对三价铁的吸附具有较高吸附容量，并能再生循环使用。A. Patricio [10]还深入研究了脱附条件及脱附液中添加硫脲对该树脂脱附五价铈的影响规律。

本文详细介绍新型单磷酸基/磺酸基酸性离子交换树脂同时净化铜电解液中铁和铈的实验室扩大试验结果。

2. 试验研究方法

2.1. 试验原料

试验用铜电解液取自本公司铜电解车间，其主要成分为(g/L)：Cu 30.26；Fe 0.58；Sb 0.154；Bi 0.692；Ni 4.90；H₂SO₄ 156。试验用氨基烷基磷酸基螯合性阳离子树脂为国产市售品；解析剂为市售工业级盐酸。

2.2. 试验研究过程

本试验采用Φ55 mm长1500 mm交换柱。试验过程系将1000 mL离子交换树脂装入交换柱，通入一定量去离子水清洗树脂，并保证去离子水漫过树脂。

吸附过程系以40 mL/min的流速将废电解液泵入交换柱内，同时开启交换柱下部的放液阀以同样的流速放出柱内已吸附的废电解液，柱内放出已吸附的废电解液，分别取30个床体并取样分析。

脱附过程系以40 mL/min的流速将60℃的脱附剂泵入交换柱内，同时开启交换柱下部的放液阀以同样的流速放出柱内液体。先放出的是水洗液，随着放出液体的增加到一定量时会出现白色水解沉淀，随

之出现蓝色溶液，之后又出现绿色溶液，最后出现红棕色溶液。分别量取白色水解沉淀物经盐酸溶解液、蓝色溶液和绿色溶液体积，并取样分析，同时取红棕色溶液 12 个床体并取样分析。

吸附过程和脱附过程完成后均需用去离子水对离子交换树脂进行洗涤至中性。脱附过程结束后用去离子水洗涤至中性，该离子交换树脂即可进行下一循环的吸附过程。

2.3. 分析测试方法

溶液中的铈、铋、镍和铁等离子含量均采用 ICP-MS 分析。

3. 结果与讨论

3.1. 铜电解液吸附试验

图 1 为废电解液吸附流出曲线。从图 1 中可以看出，经离子交换树脂吸附后废电解液的铁含量基本上恒定在 0.32 g/L 左右，即废电解液中的铁约 50% 被吸附。这可能是由于树脂仅吸附三价铁离子，不吸附二价铁离子[9]，也说明铜电解废液中二价铁和三价铁离子比例各占 50% 左右。

从图 1 中还可以看出，该离子交换树脂对废电解液中铈的吸附较为完全，经 30 个床体的吸附，吸附后液中的铈含量均在 20 mg/L 以下，该离子交换树脂对铈的吸附率达 99% 以上。

另外，该树脂对铜电解废液中的铋、镍等离子吸附量较小。仅前 2 个床体吸附后流出液中铋含量较低。随着吸附床体的增加，流出液中铋含量逐渐增加，至第十床体流出液铋含量与原液一样，说明此时该树脂已不再对铋离子吸附。而对镍离子吸附时流出液的第一个床体溶液中镍含量也较高，仅比原液的镍离子含量略有下降，至第六床体流出液镍含量与原液一样，说明此时该树脂也不再对镍离子吸附。

3.2. 铜电解液脱附试验

表 1 为脱附过程初始阶段各种颜色流出液的体积。从表 1 可以发现，脱附过程重现性较好，每次流出液如白色水解沉淀物、蓝色溶液和绿色溶液等的现象和各颜色流出液的体积大致相同，从这些现象可以看出脱附过程较为稳定。

表 2 为第 4 次循环脱附过程初始阶段各种颜色流出液成分。从表 2 可以发现，脱附过程开始出现白色水解沉淀，应该是铋脱附后水解产生氯氧铋白色沉淀所致。水解白色沉淀物经盐酸溶解分析，其中的铋含量较高，而铈、铁的含量很低。进而流出蓝色溶液主要成分是铈、铋、镍，而铁含量较少，其中三氯化铈和三氯化铋为无色溶液，氯化镍为蓝色溶液，故流出溶液显示蓝色。进一步流出液出现绿色溶液，其主要成分是铈、铋、镍和铁，其中铁的含量有所增加，因三氯化铁为红棕色溶液，故流出液显示绿色。

图 2 为离子交换树脂脱附流出曲线。从图 2 中可以看出，铋和镍在第 1 个床体流出液含量较高，而第 2 个床体的含量均很少，说明铋和镍很容易被盐酸脱附。而铈在第 1 个床体流出液含量较高，第 2 个床体的流出液铈含量快速下降，然后随着脱附床体的增加，铈含量缓慢下降。同样铁经 10~12 个床体脱附后，脱附液中铁离子含量已降至每升几十毫克。由此说明用 6MHCl 可以将树脂所吸附的铈、铋、镍和铁等离子完全脱附下来，同时也说明该离子交换树脂在吸附铜电解废液时对铈、铋、镍和铁等离子吸附并不完全是竞争吸附。

从试验现象来看，脱附过程流出液先出现白色水解沉淀，随之出现蓝色溶液，之后又出现绿色溶液，最后出现红棕色溶液。随后出现红棕色液体，此时溶液的主要成分为铁。随着脱附床体的增加，脱附液中铁离子含量的降低，脱附液颜色逐渐由红棕色转变为淡黄色。

废电解液的砷只有少部分被吸附，也可以说明脱附剂反复使用对废电解液的砷的吸附影响不明显。

Table 1. The volume of effluents with different colors in the initial stage of desorption process
表 1. 脱附过程初始阶段各种颜色流出液体积

循环次数	水解沉淀物 盐酸溶解液(ml)	TFe-01 蓝色(ml)	TFe-02 绿色(ml)
1	520	450	350
2	480	350	250
3	470	320	260
4	480	300	200
5	500	350	250

Table 2. The composition of effluents with different colors in the initial stage of fourth desorption process
表 2. 第 4 次循环脱附过程初始阶段各种颜色流出液成分

成分	水解沉淀物 盐酸溶解液	TFe-01 蓝色	TFe-02 绿色
Fe	0.005	0.054	0.957
Sb	0.032	2.04	5.56
Bi	0.455	5.48	2.56
Ni	0.037	0.685	1.26

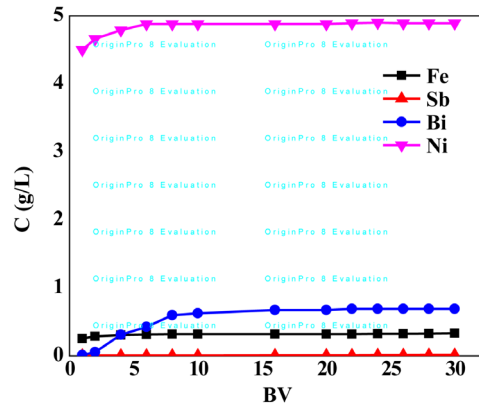


Figure 1. The effluent curves of waste electrolyte after adsorption
图 1. 废电解液吸附流出曲线

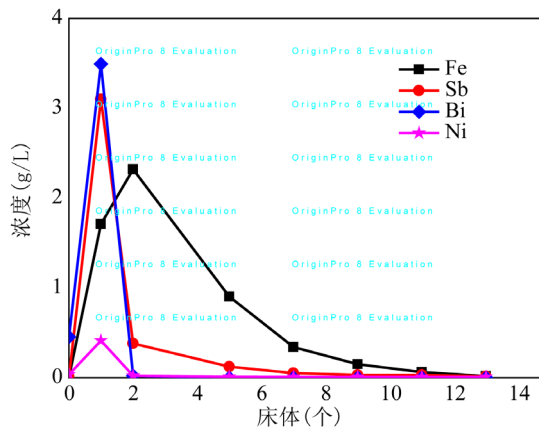


Figure 2. The effluent curves on ion-exchange resin after desorption
图 2. 离子交换树脂脱附流出曲线

3.3. 铜电解液吸附 - 脱附循环试验

表 3 为废电解液中铁在循环吸附 - 脱附过程的平衡表。从表 3 中可以看出, 铁离子在五次循环吸附 - 脱附过程中基本平衡。第一次吸附 - 脱附过程中铁的脱附率为 80.05%, 这是新树脂在吸附 - 脱附过程中通常出现的现象, 在后续吸附 - 脱附过程其脱附率均在 90% 以上。

从表 3 还可以看出, 离子交换树脂所吸附的铁主要是在高浓度盐酸作用下才可以脱附。流出液的水解沉淀酸溶液、蓝色溶液和绿色溶液等的铁含量均较少, 可能是此时的流出液中酸度不高所致。结合图 2 的离子交换树脂脱附过程流出曲线, 也可以发现第 2 个床体铁离子含量最高, 随着脱附床体的增加, 铁含量缓慢下降。

表 4 为废电解液中锑在循环吸附 - 脱附过程的平衡表。从表 4 中可以看出, 锑离子在五次循环吸附 - 脱附过程中基本平衡。第一次吸附 - 脱附过程中铁的脱附率为 80.06%, 在后续吸附 - 脱附过程其脱附率均在 95% 以上。

从表 4 还可以看出, 离子交换树脂所吸附的锑并不需要在高浓度盐酸作用下才可以脱附, 只要有一定的酸度即可将所吸附的锑脱附。从流出液的水解沉淀物盐酸溶解液、蓝色溶液和绿色溶液等的锑含量来看, 脱附过程中蓝色流出溶液和绿色流出溶液均含有较高的锑量。结合图 2 的离子交换树脂脱附过程流出曲线, 也可以发现锑在第 1 个床体流出液中含量较高, 而第 2 个床体的流出液中其含量快速下降, 然后随着脱附床体的增加, 锑含量缓慢下降, 第 7 个床体锑含量已甚微, 也说明用盐酸溶液较容易将锑脱附出来。

4. 结论

1) 采用离子交换树脂可以去除铜废电解液中 50% 左右的铁和 99% 以上的锑。经 30 个床体的吸附, 吸附后液中的锑含量均在 20 mg/L 以下。

Table 3. Balance of Fe in waste electrolyte during adsorption-desorption process

表 3. 废电解液中铁在循环吸附 - 脱附过程的平衡表

循环次数	吸附铁总铁量(g)	脱附铁					脱附率 (%)
		水解沉淀物盐酸溶解液	蓝色熔液	绿色溶液	12 个 BV 脱附液	总铁量(g)	
1	8.52	0.002	0.018	0.215	6.585	6.82	80.05
2	8.57	0.002	0.019	0.213	8.416	8.65	100.93
3	8.67	0.002	0.016	0.203	7.999	8.22	94.81
4	8.58	0.002	0.016	0.190	8.272	8.48	98.83
5	8.61	0.002	0.018	0.225	8.245	8.49	98.60

Table 4. Balance of Sb in waste electrolyte during adsorption-desorption process

表 4. 废电解液中锑在循环吸附 - 脱附过程的平衡表

循环次数	吸附锑总锑量(g)	脱附锑					脱附率 (%)
		水解沉淀物盐酸溶解液	蓝色溶液	绿色溶液	12 个 BV 脱附液	总锑量(g)	
1	4.23	0.015	1.14	1.01	1.225	3.39	80.06
2	4.26	0.015	0.74	0.97	2.50	4.21	98.83
3	4.44	0.015	0.70	1.13	2.475	4.32	97.30
4	4.53	0.015	0.61	1.11	2.675	4.41	97.35
5	4.44	0.015	0.90	1.10	2.265	4.30	96.85

2) 采用 6 M HCl 脱附剂可有效地将铁和铋洗脱。该离子交换树脂经多次循环吸附 - 脱附试验表明, 其稳定性良好。

3) 该离子交换树脂也吸附一定量的铋、镍离子, 用 6 M HCl 可将树脂所吸附的铋和镍等离子完全脱附下来。

参考文献 (References)

- [1] 姚素平. 诱导法脱砷技术在铜电解液净化系统中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(1): 11-16.
- [2] 王文学, 肖炳瑞, 张帆. 铜电解液碳酸钡脱铋工艺[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1296-1299.
- [3] 陈永康. 铜电解液还原净化脱砷工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998 (1): 8-12.
- [4] 李坚, 段一新, 彭大龙. 用溶剂萃取除去铜电解液中砷的研究[J]. 有色矿冶, 1998(2): 32-37.
- [5] 何万年, 何思郝. 净化铜电解液中杂质的方法[J]. 江西有色金属, 1996, 10(1): 38-43.
- [6] 何万年, 赵旺盛, 何思郝. 交换吸附法净化铜电解液中的铋和铊研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998(6): 26-28.
- [7] 何万年, 林蟠文, 何思郝. 离子交换法清除铜电解液中的杂质[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(10):5-10.
- [8] McKevitt, B. and Dreisinger, D. (2009) A Comparison of Various Ion Exchange Resins for the Removal of Ferric Ions from Copper Electro Winning Electrolyte Solutions Part II: Electrolytes Containing Antimony and Bismuth. *Hydrometallurgy*, **98**, 122-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.007>
- [9] Riveros, P.A. (2010) The Removal of Antimony from Copper Electrolytes Using Amino-Phosphonic Resins: Improving the Elution of Pentavalent Antimony. *Hydrometallurgy*, **105**, 110-114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.008>
- [10] Xue, S.S., Gulta, M.J., Harvey, J.T. and Horwitz, E.P. (2001) Control of Iron in Copper Electrolyte Streams with a New Monophosphonic/Sulphonic Acid Resin. *Minerals & Metallurgical Processing*, **18**, 133-137.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: meng@hanspub.org