基于响应曲面法的铜电解废液脱杂工艺参数优化研究

吕喜聪[1,2]，唐文涛[1]，梁柱俊[1]，刘远东[1]，李梦雪[3]

(1. 贵溪冶炼厂 冶金化工研究所，江西 贵溪　335424；
2. 江西铜业集团(贵溪)冶化新技术有限公司，江西 贵溪　335424；
3. 江西铜业技术研究院有限公司，江西 南昌　330096)

摘要：研究了用硫化氢脱除铜电解废液杂质(砷、锑、铋)，考察了硫化氢过量系数、反应温度、反应时间及搅拌速度对铜电解废液脱杂的影响，通过响应面法进一步优化试验条件，并在该条件下进行试验验证。结果表明：最优试验条件为硫化氢过量系数 1.9，反应温度 68.1 ℃，反应时间 2.1 h，搅拌速度 524 r/min；在最优条件下，铜电解废液杂质平均脱除率可达 94.2%。采用该法确定的优化工艺参数可靠且适用，不会影响后续镍元素的回收。

关键词：铜电解废液；响应面法；硫化氢；除杂；砷；锑；铋

中图分类号：TF811　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2025)05-0681-11

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.014

铜电解精炼是生产高纯度阴极铜的核心工艺，但在铜电解精炼过程中，电解液中砷(As)、铋(Bi)、锑(Sb)杂质离子的累积会显著降低电解效率并影响阴极铜质量[1-2]。因此，除杂处理是铜电解工艺中的关键环节[3-4]。电积法作为传统除杂方法之一，广泛应用于工业生产中，但存在诸多局限性，如在运行过程中会产生剧毒气体(如砷化氢)，杂质在系统中形成闭路循环降低效率，以及脱杂率难以达到理想水平等[5-6]。近年来，为克服电积法的不足，研究人员积极探索并提出了一些新型的除杂方法，如溶剂萃取法和共沉淀法等，但这些方法在实际应用中仍面临效率低、成本高、操作复杂等诸多挑战[7-9]。

硫化脱杂法因具有反应速度快、稳定性高、杂质脱除彻底等优点，在工业废水除杂中备受关注[10]。其核心原理是通过引入含硫试剂，使目标杂质离子与硫离子结合生成溶度积极低的硫化物沉淀，从而实现净化除杂。近年来，该技术已被成功引入铜电解废液净化领域，主要通过向废电解液中加入含硫试剂，使 As、Bi、Sb 杂质离子以沉淀形式从溶液中脱除，除杂后电解液再通过浓缩结晶回收硫酸镍($NiSO_4$)，而结晶母液则直接返回电解系统循环利用，形成资源高效回用的闭环流程[11]。在硫化除杂过程中，硫化剂添加量、反应温度、反应时间和搅拌速度是主要影响因素，不仅决定杂质去除率，还会对后续电解液的处理与回用效果产生影响。因此，如何系统优化这些工艺参数，在确保除杂率达标的同时兼顾经济性，已成为该技术规模化应用的关键难题。响应曲面法(Response Surface Methodology，RSM)是解决多变量工艺优化问题的有效方法，主要是通过建立数学模型解析因子交互作用，显著减少试验次数并精准定位最优参数组合，在湿法冶金领域中具有一定优势[12-14]。试验以江西某冶炼企业铜电解废液为研究对象，采用 Box-Behnken Design(BBD)设计响应面法构建了硫化脱杂工艺的响应曲面模型，重点探究了关键参数对杂质脱除率的交互影响机制，并通过模型验证获取了最优工艺条件，以期为铜电解废液硫化脱杂工艺的工业化应用提供理论指导与技术支撑。

收稿日期：2025-04-09

第一作者简介：吕喜聪(1982—)，男，本科，高级工程师，主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介：唐文涛(1995—)，男，硕士，助理工程师，主要研究方向为湿法冶金。E-mail：459636769@qq.com。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验原料：铜电解废液，取自江西某冶炼厂，典型化学成分见表 1。

表 1 铜电解废液的典型化学成分

Table 1 Typical chemical composition of copper electrolysis wastewater g/L

Cu	As	Sb	Bi	Ni
6.90	19.93	0.54	0.57	26.09

试验试剂：硫铁矿（FeS）、浓硫酸（浓 H_2SO_4，98%）、氢氧化钠（NaOH），均为分析纯，购自西陇科学股份有限公司。

1.2 试验原理

1.2.1 As、Bi、Sb 的脱杂反应

铜电解废液中 As、Sb 主要以 +5 价形式存在，Bi 主要以 +3 价形式存在。由于 +5 价的 As 和 Sb 具有较强氧化性，二者易被硫化氢（H_2S）还原，分别生成 As_2S_3 和 Sb_2S_3 沉淀；而 Bi^{3+} 则直接与 H_2S 反应生成 Bi_2S_3 沉淀。具体反应方程式如下[11]：

$$2H_3AsO_4+5H_2S=\!=\!=As_2S_3\downarrow+2S\downarrow+8H_2O; \quad (1)$$

$$2SbO_2^++5H_2S=\!=\!=Sb_2S_3\downarrow+4H_2O+2S\downarrow+2H^+; \quad (2)$$

$$2SbO_3^-+5H_2S+2H^+=\!=\!=Sb_2S_3\downarrow+6H_2O+2S\downarrow; \quad (3)$$

$$2Bi^{3+}+3H_2S=\!=\!=Bi_2S_3\downarrow+6H^+。 \quad (4)$$

上述反应表明，As、Sb、Bi 分别与 H_2S 反应生成难溶的硫化物沉淀，实现从电解液中脱除。

1.2.2 Cu^{2+}、Ni^{2+} 对硫化沉淀的影响

通过热力学计算发现，在高酸低压条件下，Ni^{2+} 离子积浓度远高于 As、Sb、Bi 等杂质离子，而 Cu^{2+} 离子积浓度与这些杂质离子接近。因此，在硫化脱杂过程中，Cu^{2+} 会与 As、Sb、Bi 共同沉淀，而 Ni^{2+} 留在溶液中，说明硫化沉淀法对 Ni 的回收没有影响[11,15]。

同时，Cu^{2+} 的存在对 As 去除影响很大[11,16]：

$$3Cu^{2+}+As_2S_3+4H_2O=\!=\!=3CuS+2HAsO_2+6H^+。 \quad (5)$$

由此可见，溶液中若存在 Cu^{2+}，会导致生成的 As_2S_3 重新溶解回到溶液中，所以，只有将溶液中的 Cu^{2+} 充分去除，才能确保 As 被彻底沉淀下来。

1.3 试验方法

将 FeS 与过量稀 H_2SO_4 置于启普发生器中，二者反应生成 H_2S 气体。将 H_2S 气体通入装有铜电解废液的三口烧瓶中，再将烧瓶置于恒温磁力搅拌水浴锅中，在一定温度、搅拌速度条件下硫化脱杂反应一定时间。尾气用 10% NaOH 溶液吸收，反应结束后取出，过滤，得到净化后液和净化渣，送分析。

1.4 计算方法

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP，ICAP6300）测定 As、Sb、Bi 离子浓度，计算脱除率 r。计算公式为：

$$r=\frac{\rho_0-\rho_1}{\rho_0}\times100\%。 \quad (6)$$

式中：r—金属（As、Sb、Bi）离子脱除率，%；ρ_0—反应前溶液中金属（As、Sb、Bi）离子质量浓度，mg/L；ρ_1—反应后溶液中金属（As、Sb、Bi）离子质量浓度，mg/L。

为了更直观地评估 As、Sb、Bi 等主要杂质综合脱除率，定义铜电解废液杂质平均脱除率，计算公式如下：

$$r_{杂}=\frac{r(As)+r(Sb)+r(Bi)}{3}。 \quad (7)$$

式中：$r_{杂}$—铜电解废液杂质平均脱除率，%；r(As)—铜电解废液 As 脱除率，%；r(Bi)—铜电解废液 Bi 脱除率，%；r(Sb)—铜电解废液 Sb 脱除率，%。

2 试验结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 H_2S 用量对杂质脱除率的影响

由于在生成 H_2S 过程中，会有部分 H_2S 残留在启普发生器内部，同时逸出的 H_2S 也会造成部分损失，因此以 H_2S 过量系数（H_2S 实际用量与理论值之比）=1.4～2.0 进行试验。取铜电解废液 500 mL，在反应温度 60 ℃、反应时间 2 h、搅拌速度为 550 r/min 条件下，考察 H_2S 过量系数对杂质脱除率的影响，结果如图 1 所示。可知：铜电解废液中杂质元素的脱除行为存在差异。Bi^{3+} 通过沉淀反应直接生成 Bi_2S_3，当 H_2S 过量系数

为 1.4 时，Bi 基本脱除干净，即 H_2S 过量系数在 1.4～2.0 范围内，脱除率基本不随 H_2S 过量系数增大而变化。而 As、Sb 的脱除过程则分为 2 个阶段：H_2S 过量系数在 1.4～1.8 范围内，As、Sb 脱除率随 H_2S 过量系数增大而显著提高，此阶段主要受 As^{5+}/Sb^{5+} 还原为三价态这一过程控制；当过量系数超过 1.8 后，As、Sb 脱除率趋于平衡。研究表明，Bi^{3+} 直接沉淀反应速率显著高于 As/Sb 的还原—沉淀偶联反应。同时，H_2S 过量系数在 1.4～2.0 范围内，杂质平均脱除率稳步上升，最高可达 92.1%，综合考虑杂质脱除率和成本，确定 H_2S 过量系数以 1.8 为宜。

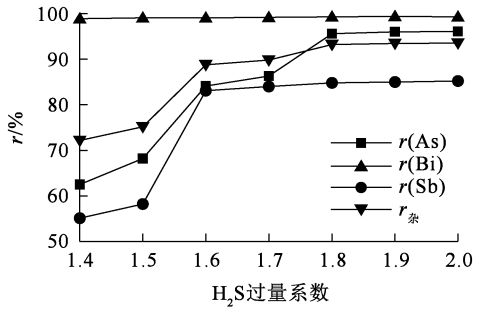


图 1　H_2S 过量系数对 r(As)、r(Sb)、r(Bi)、$r_{杂}$ 的影响

Fig. 1　Effect of H_2S excess coefficient on r(As), r(Sb), r(Bi) and $r_{杂}$

2.1.2　反应时间对杂质脱除率的影响

取铜电解液废液 500 mL，在 H_2S 过量系数为 1.7、反应温度 60 ℃、搅拌速度 550 r/min 条件下，考察反应时间对杂质脱除率的影响，结果如图 2 所示。

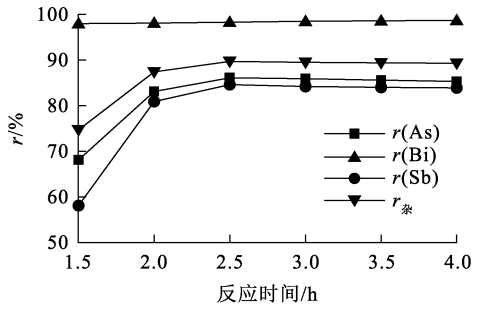


图 2　反应时间对 r(As)、r(Sb)、r(Bi)、$r_{杂}$ 的影响

Fig. 2　Effect of reaction time on r(As), r(Sb), r(Bi) and $r_{杂}$

由图 2 可知：反应 2 h 时，Bi^{3+} 与 H_2S 基本反应完全，继续延长反应时间，Bi 脱除率变化不明显；随反应时间延长，As、Sb 脱除率升高，反应 2 h 后略有降低，这是由于铜电解液废液上方的 H_2S 浓度降低，导致反应平衡向硫化物沉淀反溶和生成 H_2S 的方向移动，从而造成脱除率下降。综合考虑杂质脱除率与反应效率，确定反应时间以 2 h 为宜。

2.1.3　反应温度对杂质脱除率的影响

取铜电解液废液 500 mL，在 H_2S 过量系数1.7倍、搅拌速度 550 r/min、反应 2 h 条件下，考察反应温度对杂质脱除率的影响，结果如图 3 所示。

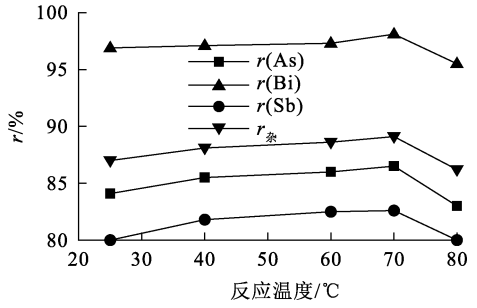


图 3　反应温度对 r(As)、r(Sb)、r(Bi)、$r_{杂}$ 的影响

Fig. 3　Effect of reaction temperature on r(As), r(Sb), r(Bi) and $r_{杂}$

由图 3 可知：在温度低于 70 ℃时，随温度升高，Bi、Sb、As 脱除率略微上升；但温度高于 70 ℃后，3 种杂质脱除率均有所下降。这是因为温度低于 70 ℃时，随温度升高，反应速率加快，在相同反应时间内，杂质脱除率提升；而温度高于 70 ℃时，H_2S 在溶液中的溶解度会下降，从而导致 3 种杂质脱除率和 $r_{杂}$ 降低。综合考虑，确定反应温度以 70 ℃为宜。

2.1.4　搅拌速度对杂质脱除率的影响

取铜电解液废液 500 mL，在 H_2S 过量系数 1.7、反应时间 2 h、反应温度 60 ℃条件下，考察搅拌速度对杂质脱除率的影响，结果如图 4 所示。

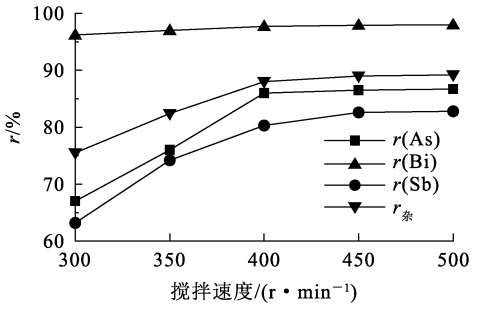


图 4　搅拌速度对 r(As)、r(Sb)、r(Bi)、$r_{杂}$ 的影响

Fig. 4　Effect of stirring speed on r(As), r(Sb), r(Bi) and $r_{杂}$

由图 4 可知，搅拌速度在 400～500 r/min 范围内，As、Sb 脱除率及杂质平均脱除率均随搅拌速度增大而升高；搅拌速度增至 500～600 r/min时，As、Sb 脱除率及杂质平均脱除率变化均不大。这是由于搅拌速度较低时，溶液中 H_2S 未充分分散溶解导致局部积累逸出；而搅拌速度大于 500 r/min 时，H_2S 已经充分分散均匀，因此继续增大搅拌速度对杂质脱除影响不大。因此，确定搅拌速度以 500 r/min 为宜。

2.2 响应曲面优化

2.2.1 模型的建立

根据单因素试验结果，采用 BBD 设计响应曲面法对试验条件进一步优化。以 H_2S 过量系数(A)、反应时间(B)、反应温度(C)和搅拌速度(D) 4 个主要因素作为自变量，$r_{杂}$作为响应值，优化试验因素与水平见表 2，设计及试验结果见表 3。

表 2 优化试验因素及水平

Table 2 Optimization test factors and levels

水平	因素			
	A H_2S 过量系数	B 反应时间/h	C 反应温度/℃	D 搅拌速度/(r·min^{-1})
−1	1.7	1.5	60	450
0	1.8	2.0	70	500
1	1.9	2.5	80	550

根据试验结果，对 $r_{杂}$实际值与预测值进行对比，结果表明二者吻合较好(图 5)。同时进行多元回归拟合，得到以 $r_{杂}$为因变量的二次多项回归方程(编码后)：

$$r_{杂}=93.26+0.88A+0.89B-0.94C+0.87D-0.35AB+0.425AC-0.075AD+0.075BC-0.35BD-0.025CD-0.29A^2-0.75B^2-1.38C^2-0.74D^2。$$

表 3 优化试验设计及结果

Table 3 Optimization test Design and Results

试验序号	A H_2S 过量系数	B 反应时间/h	C 反应温度/℃	D 搅拌速度/(r·min^{-1})	$r_{杂}$/%
1	1.7	2	60	500	91.9
2	1.7	2.5	70	500	92.7
3	1.8	2.5	70	450	92.0
4	1.7	2	80	500	89.3
5	1.8	2.5	60	500	92.8
6	1.7	2	70	550	92.3
7	1.8	2.5	70	550	93.3
8	1.8	1.5	60	500	91.4
9	1.7	2	70	450	90.5
10	1.8	2	70	500	93.3
11	1.9	2	70	550	93.8
12	1.9	2.5	70	500	93.8
13	1.7	1.5	70	500	90.1
14	1.8	2	60	450	91.4
15	1.9	2	60	500	92.9
16	1.8	2	70	500	93.2
17	1.9	2	80	500	92.0
18	1.8	2	70	500	93.2
19	1.9	1.5	70	500	92.6
20	1.8	2	70	500	93.5
21	1.8	1.5	80	500	89.3
22	1.8	2	80	450	89.5
23	1.9	2	70	450	92.3
24	1.8	1.5	70	450	89.4
25	1.8	2	60	550	93.0
26	1.8	2.5	80	500	91.0
27	1.8	1.5	70	550	92.1
28	1.8	2	80	550	91.0
29	1.8	2	70	500	93.1

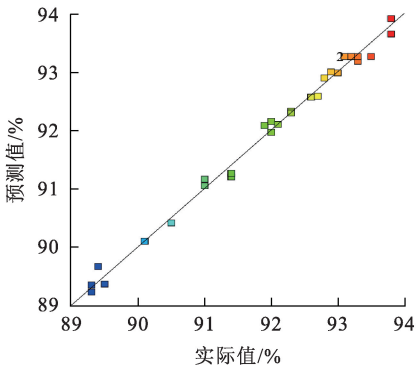


图 5 $r_{杂}$实际值与预测值之间的关系

Fig. 5 Relationship between actual value and predicted value of $r_{杂}$

2.2.2　方差分析

对表 3 数据进行方差分析，结果见表 4。根据 P 值可判断模型的显著性，$P<0.01$ 代表影响极其显著，$0.01<P<0.05$ 代表影响显著，$P>0.05$代表影响不显著。

表 4　模型的方差分析结果

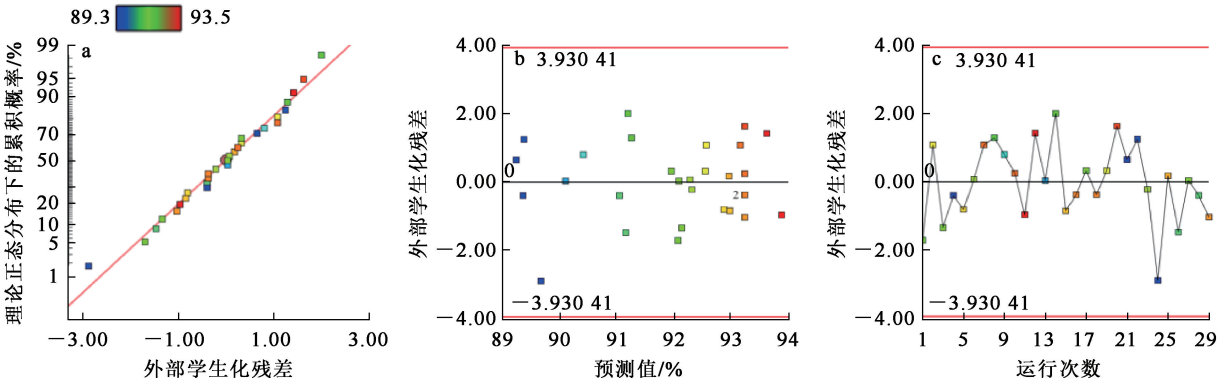
Table 4　Analysis results of variance results of model

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	55.39	14	3.96	130.48	<0.000 1	极其显著
A	9.36	1	9.36	308.80	<0.000 1	极其显著
B	9.54	1	9.54	314.66	<0.000 1	极其显著
C	10.64	1	10.64	350.93	<0.000 1	极其显著
D	9.01	1	9.01	297.26	<0.000 1	极其显著
AB	0.490 0	1	0.490 0	16.16	0.001 3	极其显著
AC	0.722 5	1	0.722 5	23.83	0.000 2	极其显著
AD	0.022 5	1	0.022 5	0.742 0	0.403 5	不显著
BC	0.022 5	1	0.022 5	0.742 0	0.403 5	不显著
BD	0.490 0	1	0.490 0	16.16	0.001 3	极其显著
CD	0.002 5	1	0.002 5	0.082 4	0.778 2	不显著
A^2	0.539 3	1	0.539 3	17.78	0.000 9	极其显著
B^2	3.66	1	3.66	120.60	<0.000 1	极其显著
C^2	12.28	1	12.28	404.94	<0.000 1	极其显著
D^2	3.54	1	3.54	116.62	<0.000 1	极其显著
残差	0.424 5	14	0.030 3			
失拟项	0.332 5	10	0.033 2	1.45	0.385 7	不显著
纯误差	0.092 0	4	0.023 0			
总偏差平方和	55.81	28				
R^2	0.992 4			变异系数 CV/%	0.189 4	
R^2_{adj}	0.984 8			精密度	37.40	

由表 4 看出：所建立的铜电解废液杂质脱除率影响因素模型的 $P<0.0001$，表明模型极其显著；同时失拟项的 P 为 0.385 7（>0.05），不显著，说明所得模型拟合度高，无失拟因素存在，可用于分析铜电解废液杂质平均脱除率。

在回归分析中，决定系数 R^2 和调整决定系数 R^2_{Adj}是评估模型拟合效果的重要指标[17-19]，R^2 越接近于 1，表明模型的拟合效果越好[20]。R^2_{Adj} 考虑了参数数量的影响，若 R^2 与 R^2_{Adj} 差异显著，则提示模型中可能存在不显著的变量[21]。由表 4 看出：本模型的 R^2 为 0.992 4，接近 1，说明模型与试验结果拟合较好；校正后的 R^2_{Adj} 与 R^2 之差相差很小，说明模型通用性与准确性较好；此外，变异系数(CV)为 0.19%，低于 10%，表明非试验因素对结果的干扰较小，试验可靠性和精度较高；精密度为 37.40，大于 4，进一步验证了建立模型的合理性；根据 P 值判断，一次项 A、B、C、D、交互项 AB、AC、BD 和二次项 A^2、B^2、C^2、D^2 对 $r_{杂}$ 影响极显著，交互项 AD、BC、CD 影响不显著，结合失拟项 P 值（>0.05）、R^2（≈1）、R^2_{adj}（≈1）、模型的精密度（>4）判断，不显著交互项的保留不影响模型拟合；从 F 值判断，4 个因子对 $r_{杂}$ 的影响顺序依次为 $C>B>A>D$，即反应温度＞反应时间＞H_2S 过量系数＞搅拌速度。

模型的检验结果如图 6 所示。可以看出：$r_{杂}$ 残差正态图中的参考点近似在一条直线上，残差均匀分布在水平带两侧，说明试验误差小，模型拟合效果较好，适用性较强。



a—$r_{杂}$残差的正态图；b—残差与预测图；c—残差与运行图。

图 6 模型的检验结果

Fig. 6 Verification results of model

2.2.3 响应曲面交互作用分析

通过二次多项回归方程生成的响应面曲线及等值线是探究双因素交互效应及其显著性程度的有效手段，基于响应面曲线和等值线图的分析结果可确定最佳试验参数[22]。响应曲面的坡度特征可反映处理条件与响应值间的敏感程度，陡峭的坡度说明响应值对处理条件变化较敏感，平缓的坡度则说明该处理条件的改变对响应值影响有限；等值线的形态可直观反映交互效应的强度，通常椭圆形表示两因素存在显著交互作用，而圆形则反之[20]。

图 7 是反应时间与 H_2S 过量系数交互作用的响应曲面及等高线。可以看出：等高线呈椭圆形，表明 H_2S 过量系数与反应时间交互作用显著；当反应时间固定为 1.5～2.5 h 的任意值时，$r_{杂}$随 H_2S 过量系数增加而增大，同时变化幅度较小；而当 H_2S 过量系数固定时，$r_{杂}$随反应时间延长呈先增大后减小趋势，变化幅度较大。综合分析可知，在这两个因素的交互作用下，H_2S 过量系数对 $r_{杂}$的影响显著性低于反应时间。

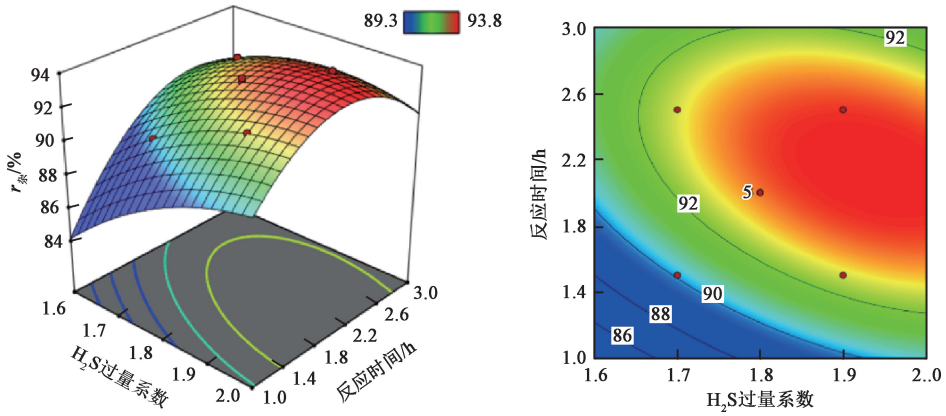


图 7 反应时间与 H_2S 过量系数交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 7 Response surface and contour lines of interaction between reaction time and hydrogen sulfide excess coefficient

图 8 是反应温度与 H_2S 过量系数交互作用的响应曲面及等高线。可以看出：等高线呈椭圆形，表明 H_2S 过量系数与反应温度交互作用显著；同时发现 $r_{杂}$最大值位于 H_2S 过量系数取 1.8～1.9、反应温度在 65～75 ℃的区间范围内；相较而言，$r_{杂}$随反应温度升高的变化幅度较大，而随 H_2S 过量系数增大的变化幅度较小。综合分析可知，在这两个因素的交互作用下，反应温度对 $r_{杂}$的影响显著性高于 H_2S 过量系数。

图 9 是搅拌速度与 H_2S 过量系数交互作用

的响应曲面及等高线。可以看出：等高线近似圆形，表明 H_2S 过量系数与搅拌速度的交互作用不明显；当 H_2S 过量系数固定为 1.7～1.9 的任意值时，$r_{杂}$ 随搅拌速度增大而增大，但变化幅度较小；而固定搅拌速度时，$r_{杂}$ 随 H_2S 过量系数增加而增大，变化幅度也较大。综合分析可知，在这两个因素的交互作用下，H_2S 过量系数对 $r_{杂}$ 的影响显著性高于搅拌速度。

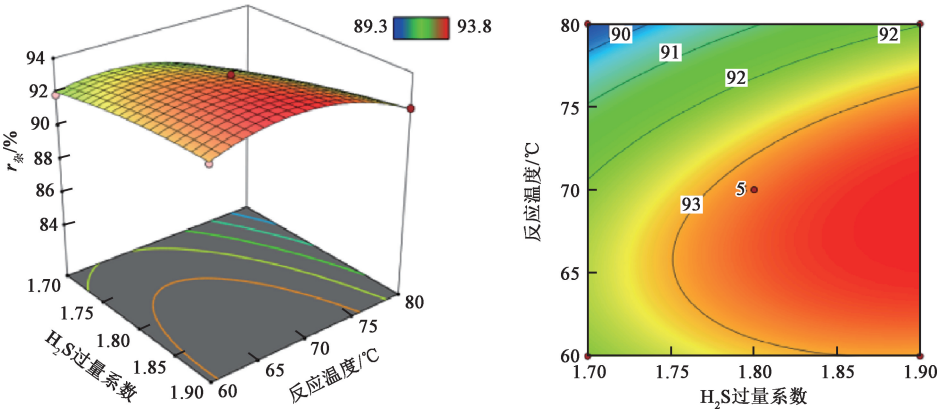


图 8　反应温度与 H_2S 过量系数交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 8　Response surface and contour lines of interaction between reaction temperature and hydrogen sulfide excess coefficient

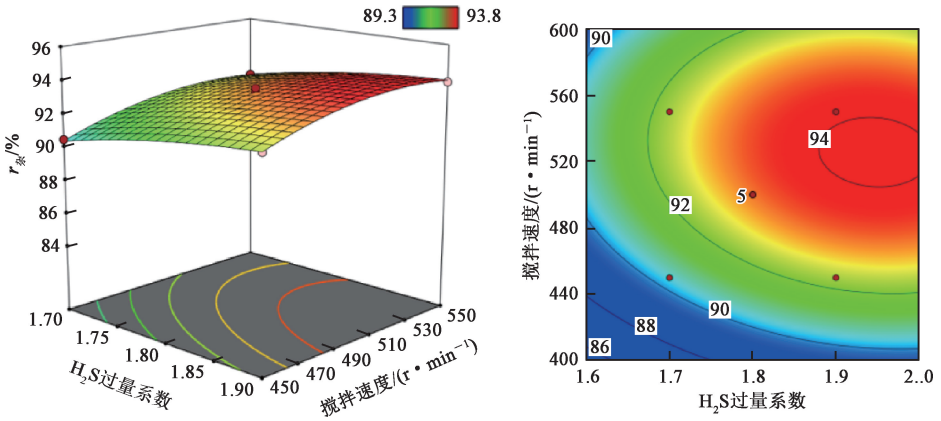


图 9　搅拌速度与 H_2S 过量系数交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 9　Response surface and contour lines of interaction between stirring speed and excess hydrogen sulfide coefficient

图 10 是反应温度与反应时间交互作用的响应曲面及等高线。可以看出：等高线近似圆形，表明反应时间与反应温度的交互作用不显著；*BC* 交互曲面中，随反应温度在 60～80℃ 范围内升高，$r_{杂}$ 先增加后减小；同时 $r_{杂}$ 随反应温度升高的变化幅度较大，而随反应时间的变化幅度较小。综合分析可知，在这两个因素的交互作用下，反应温度对 $r_{杂}$ 的影响显著性高于反应时间。

图 11 是搅拌速度和反应时间交互作用的响应曲面及等高线。可以看出：等高线呈椭圆形，表明反应时间和搅拌速度的交互作用显著；*BD* 交互曲面中，随搅拌速度在 450～550 r/min 范围内增大，$r_{杂}$ 增加；相较而言，$r_{杂}$ 随反应时间延长的变化幅度较大，而随搅拌速度的变化幅度较小。综合分析可知，反应时间对 $r_{杂}$ 的影响显著性高于搅拌速度。

图 12 反应温度与搅拌速度交互作用的响应曲面及等高线。可以看出：等高线近似圆形，表明反应温度与搅拌速度的交互作用不显著；同时 $r_{杂}$ 最大值位于反应温度在 62～72 ℃、搅拌速度在 500～550 r/min 的区间范围内。相较而言，$r_{杂}$ 随反应温度升高的变化幅度较大，而随搅拌速度增大的变化幅度较小。综合分析可知，在这两个因素的交互作

用下，反应温度对 $r_{杂}$ 的影响显著性高于搅拌速度。

2.2.4 试验条件的优化与验证

用 Design-Expert 13.0 软件处理试验数据，通过回归方程模型分析并确定铜电解废液杂质脱除的最佳条件为：H_2S 过量系数为 1.9，反应温度为 68.1 ℃，反应时间为 2.1 h，搅拌速度为 524 r/min。在该条件下，铜电解废液杂质脱除率可达94.2%。在最佳条件下进行 5 组平行验证试验。结果如图 13 所示。

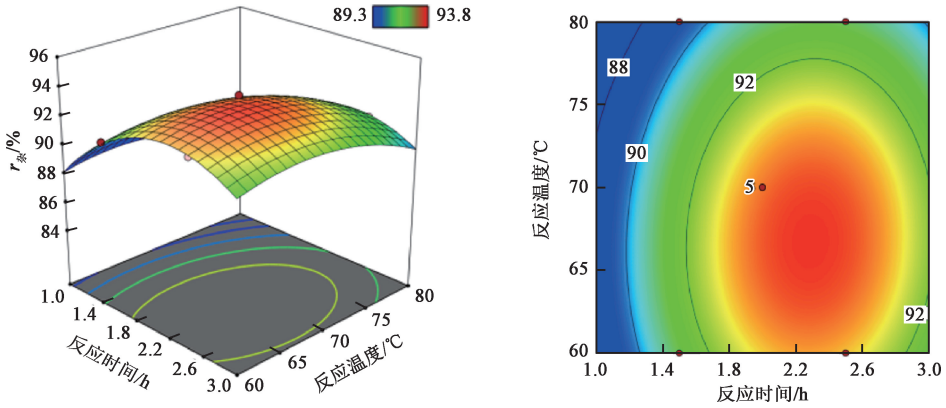


图 10 反应温度与反应时间交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 10 Response surface and contour lines of interaction between reaction temperature and reaction time

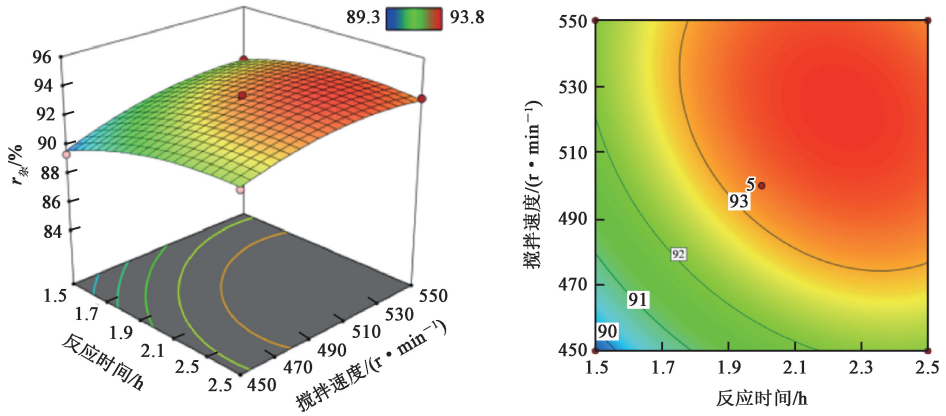


图 11 搅拌速度与反应时间交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 11 Response surface and contour lines of interaction between stirring speed and reaction time

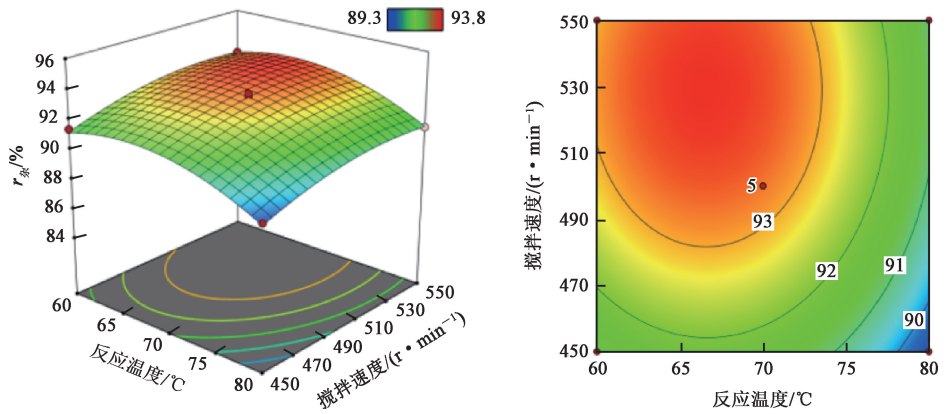


图 12 反应温度与搅拌速度交互作用的响应曲面及等高线

Fig. 12 Response surface and contour lines of interaction between reaction temperature and stirring speed

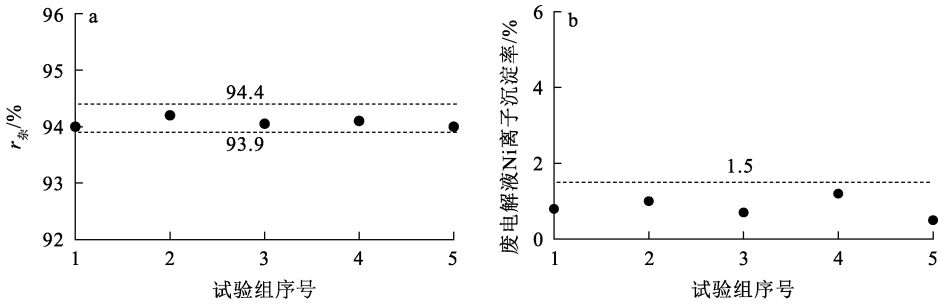


图 13　响应曲面优化条件验证试验结果

Fig. 13　Verification test results of optimization conditions of response surface

由图看出：5 组试验的 $r_{杂}$ 均落在模型预测 95%置信区间(93.9%～94.4%)内，这表明用响应曲面法优化工艺参数可靠并适用；5 组平行试验的 Ni^{+} 离子沉淀率均小于1.5%，说明在确定的最佳条件下不会造成 Ni^{+} 离子大量损失，有利于提升后续工业副产品 $NiSO_4$ 的经济效益。

3　结论

1)采用制备出来的 H_2S 作为硫化剂用于废铜电解的 As、Bi、Sb 的除杂，并对 H_2S 过量系数(A)、反应时间(B)、反应温度(C)、搅拌速度(D)4 个条件进行单因素试验分析，确立单因素适宜条件分别为 H_2S 过量系数 1.8，反应时间 2 h，反应温度 70 ℃，搅拌速度 500 r/min。并根据已定的优化试验条件进行进一步优化。

2)将上述确定的单因素适宜条件作为中心点，采用 Design-Expert 13.0 响应曲面中的 Box-Beheken Design(BBD)进行进一步优化，得到铜电解废液杂质平均脱除率 $r_{杂}$ 的拟合多元二次项式(编码后)为：

$$r_{杂}=93.26+0.88A+0.89B-0.94C+0.87D-0.35AB+0.425AC-0.075AD+0.075BC-0.35BD-0.025CD-0.29A^2-0.75B^2-1.38C^2-0.74D^2。$$

3)通过软件分析，确定最佳试验条件为：H_2S 过量系数 1.9，反应温度 68.1 ℃，反应时间 2.1 h，搅拌速度为 524 r/min，在该条件下，铜电解废液杂质脱除率可达 94.2%。在该最佳条件下的验证试验结果显示，$r_{杂}$ 均落在模型预测 95%置信区间 93.9%～94.4%之内，表明用响应曲面法优化工艺参数可靠并适用。同时废电解液 Ni 的沉淀率均小于 1.5%，证明该硫化条件并不会影响后续 Ni 的回收。

参考文献：

[1] 谭芳香，黄以伟. 废杂铜电解杂质控制的研究及生产实践[J]. 云南化工，2020，47(4)：71-72.
TAN Fangxiang，HUANG Yiwei. Research and practice of impurities control from scrap copper electrolysis[J]. Yunnan Chemical Technology，2020，47(4)：71-72.

[2] 陈玉虎，俞挺，马丹辉，等. 铜电解液电积净液工艺现状[J]. 广州化工，2020，48(7)：14-16.
CHEN Yuhu，YU Ting，MA Danhui，et al. Research progress on purification of arsenic by electrolytic method[J]. Guangzhou Chemical Industry，2020，48(7)：14-16.

[3] 夏栋，蒋晓云，刘雅倩，等. 用树脂吸附从铜电解液中去除锑铋实验[J]. 矿产综合利用，2023(1)：204-210.
XIA Dong，JIANG Xiaoyun，LIU Yaqian，et al. Removal of antimony and bismuth in copper electrolyte by resin adsorption[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2023(1)：204-210.

[4] 汪超勤，杨锦波，邹先志. 提高铜电解净化工序脱杂效率的生产实践[J]. 山西冶金，2024，47(5)：145-147.
WANG Chaoqin，YANG Jinbo，ZOU Xianzhi. Production practice of improving impurity removal efficiency in copper electrolysis purification process[J]. Shanxi Metallurgy，2024，47(5)：145-147.

[5] 朱茂兰，涂彧，朱根松，等. 铜电积技术的现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分)，2014(8)：9-13.
ZHU Maolan，TU Tao，ZHU Gensong，et al. Status and development of copper electrowinning[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2014(8)：9-13.

[6] 丁克健. 铜电解液净化工艺的比较与选择[J]. 资源再生，2013(7)：66-68.
DING Kejian. The comparison and selection of copper electrolyte purification processes[J]. Resource Recycling，2013

(7):66-68.

[7] GUPTA B,ZAREENA B I. Separation and removal of arsenic from metallurgical solutions using bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid as extractant[J]. Separation & Purification Technology,2008,63(1):77-85.

[8] 王学文,肖炳瑞,张帆. 铜电解液碳酸钡脱铋新工艺[J]. 中国有色金属学报,2006,16(7):1295-1299.
WANG Xuewen,XIAO Bingrui,ZHANG Fan. New process of bismuth removal from copper electrolyte with barium carbonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2006,16(7):1295-1299.

[9] 许民才,单承湘,吴国荣,等. 共沉淀法净化铜电解液中砷锑铋的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),1992,15(增刊 1):134-139.
XU Mincai, SHAN Chengxiang, WU Guorong, et al. A Study on the removal of arsenic. antimong and bismnth from the spent copper electrolyte by coprecipitation methods[J]. Journal of Hefei University of Technology:Natural Science,1992,15(Sup. 1):134-139.

[10] 洪凯,樊欢,田佳,等. 硫化沉淀法处理铜砷多金属酸性废水研究进展[J/OL]. 化工进展,1-17[2025-02-09]. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1061.
HONG Kai,FAN Huan,TIAN Jia,et al. Research progress on the treatment of copper arsenic polymetallic acidic wastewater by sulfide precipitation[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress,1-17[2025-02-09]. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1061.

[11] 梅光贵,钟云波,钟竹前. 硫化沉淀法净化铜废电解液的热力学分析[J]. 中南工业大学学报,1996,27(1):31-35.
MEI Guanggui, ZHONG Yunbo, ZHONG Zhuqian. The thermodynamic analysis of purifying spent copper electrolyte using sulfide precipitation method[J]. Journal of Central South University of Technology(Natural Science),1996,27(1):31-35.

[12] 韦洁,裴启飞,陆占清,等. 响应曲面法优化超声协同活化剂浸出高硅低锗氧化锌烟尘研究[J]. 湿法冶金,2024,43(5):573-582.
WEI Jie, PEI Qifei, LU Zhanqing, et al. Optimization of ultrasound-assisted activator leaching technology of high-silicon and low-germanium zinc oxide dust by response surface method[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5):573-582.

[13] 高娜. 响应曲面法优化废电路板浸金工艺参数试验研究[J]. 湿法冶金,2022,41(6):553-557.
GAO Na. Optimizing leaching conditions of gold from waste printed circuit boards by response surface methodology[J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(6):553-557.

[14] 魏巍,韩振斌,于国军,等. 基于响应曲面法的异型铜带清洗工艺参数优化研究[J/OL]. 铜业工程,1-8[2025-04-02]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1237.tf.20250314.1704.002.html.
WEI Wei, HAN Zhenbin, YU Guojun, et al. Research on optimization of special-shaped copper strip cleaning process parameters based on response surface method[J/OL]. Copper Engineering, 1-8[2025-04-02]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1237.tf.20250314.1704.002.html.

[15] 蒋宗来,孙建光,辛国杨,等. 用响应曲面法优化高氯废水脱氯试验研究[J]. 湿法冶金,2023,42(3):306-311.
JIANG Zonglai,SUN Jianguang,XIN Guoyang,et al. Optimization of dechlorination of high chlorine wastewater by response surface method[J]. Hydrometallurgy of China, 2023,42(3):306-311.

[16] VEEKEN A H M,VRIES D S,MARK V D A,et al. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode[J]. Separation Science and Technology,2003,38(1):1-19.

[17] PANJIARA D, PRAMANIK H. Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) for power generation via electrooxidation of glycerol in T-Shaped air breathing microfluidic fuel cell (MFC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2020,45(58):33968-33979.

[18] ZULKALI M M D, AHMAD A L, NORULAKMAL N H. Oryza sativa L. husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution[J]. Bioresource Technology,2006,97(1):21-25.

[19] KUMARI M,GUPTA S K. Response surface methodological (RSM) approach for optimizing the removal of trihalomethanes (THMs) and its precursor's by surfactant modified magnetic nanoadsorbents (sMNP): an endeavor to diminish probable cancer risk[J]. Scientific Reports, 2019,9. DOI:10.1038/S41598-019-54902-8.

[20] 杨宇露. 响应面法优化海藻生物质酸水解工艺并发酵制备生物乙醇[D]. 兰州:兰州大学,2024.

[21] MASON R L,GUNST R F,HESS J L. Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science[M]. Hoboken,NJ:John Wiley & Sons,2003.

[22] MONTGOMERY D C, RUNGER G C, HUBELE N F. Engineering statistics[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons,2009.

Optimization of Process Parameters for Impurity Removal of Copper Electrolysis Waste Liquid Based on Response Surface Methodology

LYU Xicong[1,2], TANG Wentao[1], LIANG Zhujun[1], LIU Yuandong[1], LI Mengxue[3]

(1. *Metallurgical and Chemical Research Institute, Guixi Smelter, Guixi* 335424, *China*;
2. *JCC (Guixi) Neo_Metallurgical & Chemical Technology Co., Ltd., Guixi* 335424, *China*;
3. *Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd., Nanchang* 330096, *China*)

Abstract: Removal of impurities (arsenic, antimony, bismuth) from copper electrolytic waste liquid by hydrogen sulfide was studied. The effects of the excess coefficient of hydrogen sulfide, reaction temperature, reaction time and stirring speed on the impurity removal of copper electrolytic waste liquid were investigated. The experimental conditions were further optimized by the response surface methodology, and the experiments were verified under these conditions. The results show that the optimal test conditions are as follows: the excess coefficient of hydrogen sulfide is 1.9, the reaction temperature is 68.1 ℃, the reaction time is 2.1 h, and the stirring speed is 524 r/min. Under the optimal conditions, the average impurity removal rate of copper electrolysis waste liquid can reach 94.2%. The optimized process parameters determined by the method are reliable and applicable, and will not affect the subsequent recovery of nickel elements.

Key words: copper electrolysis waste liquid; response surface methodology; hydrogen sulfide; impurity removal; arsenic; antimony; bismuth

(上接第 671 页)

Reduction and Sulfation of Waste Lead Paste by Glucose-Sulfuric Acid System

PAN Meimei[1], HUANG Kui[1,2], DONG Haili[1,2], CHEN Zhangqing[1], MAO Shanjin[1]

(1. *School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning* 530004, *China*;
2. *Key Laboratory of Environmental Protection, Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning* 530004, *China*)

Abstract: The composition and physicochemical properties of waste lead paste are complex, and its recycling and utilization are difficult. Among them, the reduction of high-valent PbO_2 is a key problem in the recycling and treatment process of waste lead paste. The reduction sulfation reaction of converting PbO_2 in waste lead paste to $PbSO_4$ using the glucose-sulfuric acid system at room temperature was studied. The effects of sulfuric acid concentration, glucose excess coefficient, liquid volume to solid mass ratio and reaction time on the reduction sulfation process of waste lead paste were investigated. The results show that under the optimal reaction conditions of waste lead paste of 5 g, sulfuric acid concentration of 85%, excess coefficient of glucose of 3, liquid volume to solid mass ratio of 3/1, and reaction time of 3 h, the reduction rate of PbO_2 is 91.88% and the mass fraction of $PbSO_4$ is 92.52%. The system can reduce and sulfate various complex components in waste lead paste to obtain $PbSO_4$ products of higher purity. It is green and efficient, and convenient for the subsequent recycling and treatment of waste lead paste.

Key words: waste lead paste; glucose; reduction; sulfation; lead