

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.03.012

新一代铜电解液绿色净化新技术

梁源^{1,2}, 林凡^{1,2}, 黄凤珍^{1,2}

(1. 紫金铜业有限公司, 福建 龙岩 364204;

2. 福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室, 福建 龙岩 364204)

摘要:新一代铜电解液绿色净化新技术实现了净化电解液中铜与杂质砷、锑、铋的定向分离, 解决了脱杂过程产生砷化氢和酸雾有毒有害气体及物料重复冶炼等问题, 砷有效开路, 无有害气体产生, 实现了清洁绿色生产。替代了原工业生产阴极铜电解液电脱铜诱导净化除杂工艺, 所需脱除的铜全部富集并直接生产 A 级阴极铜产品, 电耗降低 55%, 实现传统冶炼向绿色清洁冶炼转型。

关键词:铜电解; 定向分离; 离子交换; 绿色净化; 新技术

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)03-0070-07

New Generation of Green Purification Technology for Copper Electrolyte

LIANG Yuan^{1,2}, LIN Fan^{1,2}, HUANG Feng-zhen^{1,2}

(1. Zijin Copper Co., Ltd., Longyan 364204, Fujian, China

2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources, Longyan 364204, Fujian, China)

Abstract: A new generation of green purification technology for copper electrolyte has realized purification of copper electrolyte with directional separation of impurity arsenic, antimony and bismuth, and solved the problems of generation of poisonous and harmful gas i. e., hydrogen arsenide and acid mist, and repeated smelting of materials during purification process. Arsenic was effectively open circuit, harmful gas is no longer produced, and clean and green production has been achieved. The original purification process of electrolyte of electric copper removal by induced purification is substituted to produce cathode copper. All copper extracted from enrichment process can be directly produce A-grade cathode copper products, and power consumption reduces by 55%. Transformation from traditional smelting to green and clean smelting is realized.

Key words: copper electrolysis; directional separation; ion exchange; green purification; new technology

铜电解精炼过程中, 电解液的成分不断地发生变化, 铜离子浓度不断上升, 杂质在其中不断富集, 而硫酸浓度则逐渐降低。为了维持电解液中的铜、酸含量及杂质浓度都在允许含量范围内, 就必须对电解液进行净化和调整, 以保证电解过程的正常进行。目前, 电解净化主流全套工艺为: 需净化电解液→真

空蒸发浓缩→水冷结晶生产粗硫酸铜→诱导法连续脱铜及杂质砷、锑、铋→冷冻结晶法生产粗硫酸镍, 该套工艺自 1985 年^[1]引入我国, 至今已使用 30 多年, 通过对工艺不断优化及改进, 取得了良好的效果。随着国家推动绿色发展, 加快绿色冶炼发展转型, 研究开发无污染的清洁绿色冶金新技术是实现

收稿日期: 2021-10-28

作者简介: 梁源(1984-), 男, 本科, 工程师, 高级技师

有色冶金可持续发展的有效途径,是冶金学者和企业家的时代使命。

1 铜电解液绿色净化新技术

电解液中主要需脱除的杂质有 Cu、As、Sb、Bi、Ni 及其它微量元素,连续诱导电积法脱铜及砷、锑、铋工艺,存在流程长、基建投资大、能耗高、风险大、脱铜除杂效率低、中间物料返系统重复冶炼等问题,且生产过程伴随产生砷化氢有毒气体和大量酸雾^[1],废气治理投入大,无法资源化。新一代铜电解液绿色净化新技术,实现了需净化电解液中铜与砷、锑、铋杂质的定向分离,铜经两次直接电积生产 A 级阴极铜,实现电解液中铜离子的恒定。砷、锑、铋杂质的脱除由两段组成,一段工艺采用共沉淀技术脱除砷和铋;二段离子交换脱除锑、铋的定向分离除杂工艺^[2]。新技术工艺流程短、能耗低、杂质无害化处理变废为宝,颠覆了铜电解行业应用 30 多年的连续诱导脱铜脱杂技术,同时采用全湿法工艺替代电积脱杂工艺,避免了脱杂过程砷化氢和酸雾的产生及物料重复冶炼,告别了工业大规模生产电解液必须用电诱导脱铜除杂净化工艺。两次电积直接制取 A 级阴极铜产品,成功打破行业 150 年来一致认为的电解液 Cu^{2+} 浓度在 35 g/L 以上才可以电积生产 A 级铜成品的观念,在含铜 22 g/L 以上即可稳定制取 A 级铜产品^[3],富集的铜全部直接生产 A 级铜产品。

1.1 两段脱砷、锑、铋原理

杂质砷、锑、铋的脱除分两个阶段:第一段,依据铜电解精炼过程杂质砷、锑及铋在电解液中特定比例,共沉淀反应后脱砷、锑和铋^[2];第二段,依据螯合树脂对电解液中杂质元素选择性吸附交换的原理来脱除锑和铋^[2]。

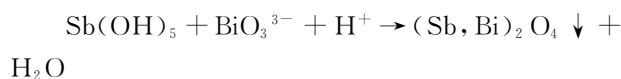
第一段:共沉淀原理脱砷、铋。 Sb^{3+} 脱除杂质机理可归纳为溶液中生成了一些由细小的不规则树枝状、块状、絮状颗粒组成的块状沉淀— SbAsO_4 、 $(\text{Sb}, \text{As})_2\text{O}_3$ 以及非晶态物质。

实际上加入的 Sb^{3+} 在电解液中有 As^{5+} 存在下,发生氧化还原反应生成 Sb^{5+} 和 As^{3+} ,氧化后在 Sb^{5+} 作用下锑酸盐(AsSbO_4 、 BiSbO_4 和 Bi_3SbO_7) 的形成是脱除砷锑铋的主要原因。 Sb^{5+} 作用下的共沉淀产物为尺寸较大的不规则块状物,快速沉降以达到高脱除率的效果。

铜电解液净化是砷酸盐、锑酸盐、 $(\text{Sb}, \text{As})_2\text{O}_3$ 及含砷锑铋非晶态物质共沉淀作用的结果,其中锑

酸盐的生成是铜电解液杂质脱除的重要原因。

主要反应式如下:



第二段:螯合树脂交换脱锑、铋^[5]。离子交换法是指在一定条件下将需要净化的铜电解液经过装有离子交换树脂的交换柱,在交换柱中,电解液中的锑、铋等杂质被交换树脂吸附,负载树脂经解液解析后再循环使用。

离子交换法的最突出特点是能够在不引起电解液组分改变的情况下直接对铜电解液进行净化,净化后的电解液可直接返回铜电解精炼过程,或者进一步电积脱铜制取 A 级阴极铜产品,或者生产工业用铜粉,不需要其他处理步骤,工艺简单,便于操作。

具体来讲,螯合树脂是多齿的配位剂,一个配位剂可以与中心离子形成两个及以上的配位键,该工艺就是依据此原理,当电解液经过树脂时,其中的 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 等取代树脂上的多个官能团上的氢, Sb、Bi 就是中心离子。树脂饱和后,在强酸存在下,依据锑、铋溶于浓盐酸形成氯化物的原理,通过解析剂盐酸将树脂上的杂质元素解析下来^[5]。两步后完成一个吸附和脱附周期,离子交换树脂循环使用。

1.2 两次电积脱铜原理

铜的脱除分两次进行:第一次采用高电流密度($260 \sim 320 \text{ A/m}^2$),将含铜较高($\text{Cu}^{2+} \geq 40 \text{ g/L}$)的脱砷、铋前液(即需脱铜脱杂的废电解液)直接电积,生产 A 级铜产品;第二次采用低电流密度($180 \sim 260 \text{ A/m}^2$),将含铜较低($\text{Cu}^{2+} \geq 20 \text{ g/L}$)的脱锑、铋后液直接电积,生产 A 级铜产品^[3]。

一次、二次电积脱铜原理都采用了不溶(惰性)钛镀 PbO_2 阳极, Cu^{2+} 不断在不锈钢阴极上结晶析出,溶液铜浓度不断下降,阳极则是 OH^- 反应生成氧气。

1.3 新技术的工艺流程

铜电解精炼过程需要净化处理的废电解液,经一次电积脱铜至铜小于 35 g/L 后泵至脱杂工序,进行脱除砷、锑、铋作业。脱杂工序主要由一段吸附、一段解析、解析渣再生、二段吸附工序组成。脱杂后液经二次电积脱铜至铜小于 20 g/L 后返回电解系统。

1)一段吸附。按照 $\text{Sb/As} = 1.05 \sim 1.1$ (摩尔

比)加入一定量吸附剂^[6],在70℃搅拌反应1~1.5h;然后冷却至30℃;通过泵输送至压滤机进行压滤,一段脱杂后液进入一段脱杂后液储槽,根据二段吸附需要量输送至一段脱杂后液高位槽,进行二段脱杂;固体为一段吸附渣,卸至一段解析槽中。

2)一段解析。根据液固比1.5:1加入水和氢氧化钠溶液进行溶解,加入氢氧化钠溶液调节pH至12,在70℃搅拌反应0.5h,然后泵输送至一段解析压滤机进行压滤,固体为解析渣,卸至酸洗槽;液体为一段解析液,进入一段解析液储槽。

3)解析渣再生。按照液固比2:1加入水进行溶解,加93%硫酸调节pH至3,反应5min,然后泵

至酸洗压滤机进行压滤,液体为酸洗液,进入酸洗后液储槽;固体为再生吸附剂,卸至再生吸附剂浆化槽。浆化后的再生吸附剂泵至一段脱杂反应釜中。

4)二段吸附。使用容积7~10 m³离子交换柱,分别装6.5~9.5 m³脱杂树脂,树脂先使用硫酸洗涤后,开始对一次吸附后液进行进一步净化处理,吸附速度为2~3 BV/h(BV为吸附床体积),吸附能力根据具体取样结果定。一般到50倍后开始饱和,停止吸附。

经过二段吸附后,滤液至二段脱杂后液储槽,泵至二次电积脱铜工序进一步回收铜。新技术工艺流程图如图1所示。

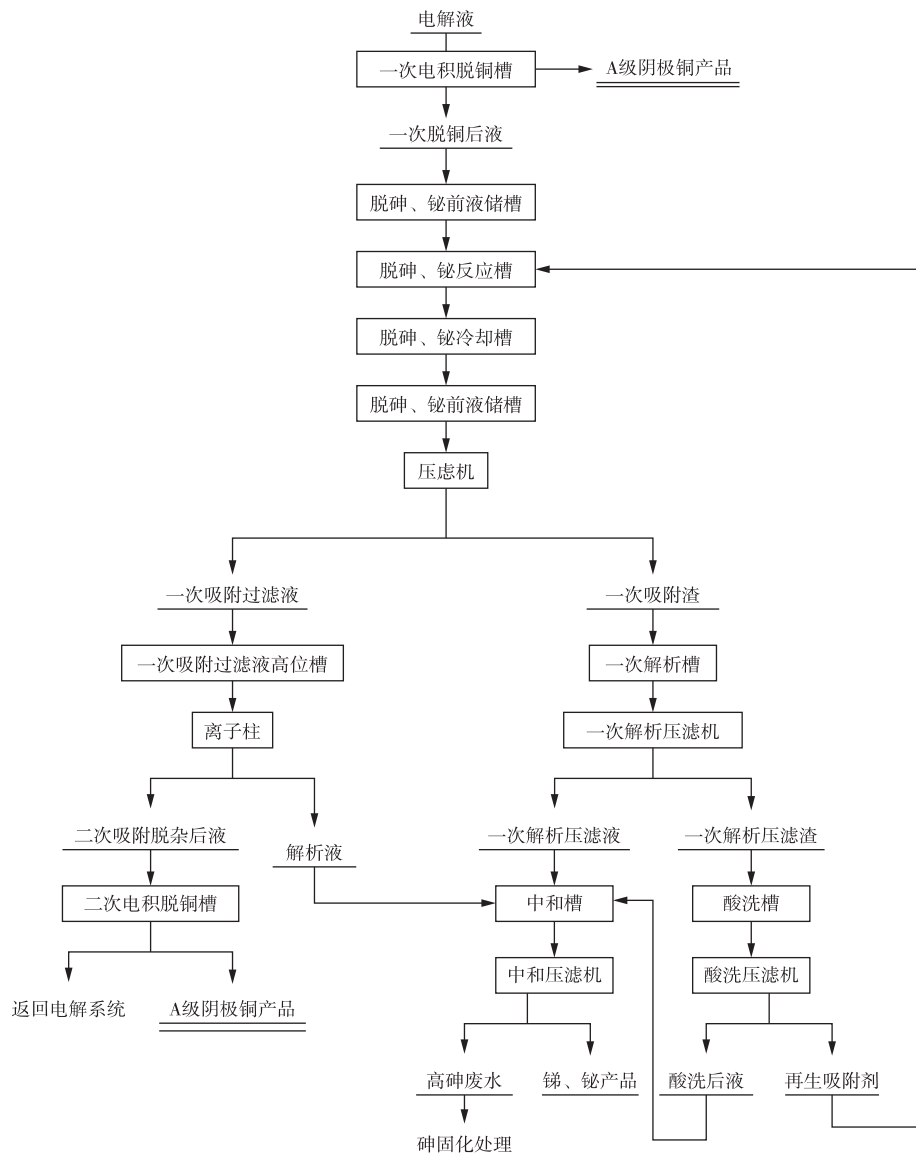


图1 电解液绿色净化新技术工艺流程

Fig. 1 Process flow of new green purification technology for electrolyte

2 新技术的工业化应用

2.1 A 级铜的制取

电解过程中,需要脱铜除杂的电解液首先通过一

次电积脱铜制取 A 级铜,降低铜离子浓度至 35 g/L 左右,尾液送至脱杂工序进行脱砷、锑、铋作业;二次吸附脱杂后液进行二次电积制取 A 级铜产品。两次电积脱铜各工艺条件控制参数如表 1 所示。

表 1 一次、二次电积脱铜制取 A 级铜工艺控制参数
Table 1 Control parameters of primary and secondary electrodeposition process for producing A-grade copper

项目	一次电积	二次电积
电流密度/(A·m ⁻²)	260~320	180~260
单槽电解液循环量/(L·min ⁻¹)	40~60	50~90
电解液入口含铜/(g·L ⁻¹)	≥40	≥30
电解液出口含铜/(g·L ⁻¹)	≥35	≥20
电解液温度/℃	60~65	56~62
吨铜骨胶用量/g	40~55	60~90
吨铜硫脲用量/g	45~70	70~100
吨铜 HCl 用量/g	0	0
电解槽/mm	5 840×1 170×1 400/1 600	3 200×1 170×1 400/1 600
极间距/mm	100	100

目前,用于电积法生产 A 级铜的惰性阳极主要有铅阳极和钛基二氧化铅阳极,两种阳极在使用过程中各有利弊。与传统铅阳极相比,钛基二氧化铅阳极使用过程中无掉落铅皮现象,但发生短路后,铜粒会黏附在阳极表面,处理过程会导致二氧化铅镀层脱落,寿命缩短。铅阳极在使用过程中,因表面出现脱层现象,需对阳极进行套袋^[4],防止铅皮夹杂于阴极铜,导致电铜铅超标,电解液中氯离子浓度对铅阳极脱层影响较大,因此,尽可能控制电解液中氯离子含量,减少其对膜层的击穿和冲刷。

阴极一般使用不锈钢阴极,但因电积过程酸度较高,对其表面腐蚀较为严重,不锈钢阴极使用寿命一般在八至十年,新板使用四年后,每年都需对其进行板面抛光,利于阴极铜的剥离。条件较好的工厂可以选择使用钛板,可避免因高酸对极板表面的腐蚀。

由于电积过程使溶液中的 CuSO₄ 分解,阳极发生 H₂O 的电解,产生大量氢离子和氧气,槽内有大量酸雾产出^[1],需对其进行收集净化处理,常规处理都是使用酸雾净化加碱中和处理,废污水排至硫酸厂进行污水处理。因酸雾中含铜较高,负压条件下较易结晶堵塞风道及酸雾净化塔,则需每次出槽过程或定期对风道及填料用 60~80 ℃ 热水进行清洗,防止负压降低后酸雾外溢造成环境污染。

电积过程阴极表面析出的铜只来源于电解液中

的 Cu²⁺,极易发生浓差极化现象,造成电铜结晶粗糙,机械夹杂概率增大,因此,两次电积过程都需大循环量,快速对阴极附近补充新鲜 Cu²⁺。平行流电解技术在工业化使用已非常成熟,近年来,该技术在电解液净化过程也逐步使用,效果良好。基于电积脱铜的特点,平行流电解液循环方式及大循环量优点,在电积脱铜生产 A 级阴极铜过程也具有突出优势,能够快速均匀精准对每个极板补充新 Cu²⁺,可有效避免浓差极化现象发生,特别是二次电积中,因铜离子浓度极低,更容易发生。电铜表面析出粗糙时,可适当降低电流密度,沉积结晶颗粒细小,可有效提高电铜质量,确保产出合格的 A 级铜产品。

2.2 杂质砷、锑、铋的脱除

一次脱铜后液首先利用共沉淀原理进行砷、铋的脱除。需要脱除杂质砷、锑、铋的一次电积脱铜后液在带有搅拌的反应釜(搪瓷釜或钛釜)内加热至 60 ℃ 时,从加料口加入吸附剂(吸附剂加入量根据电解液中砷含量计算,三氧化二锑与砷的质量比为 1.91~1.95,首轮后每轮增加新吸附剂为第一轮的 3%),升温至 70 ℃ 后,恒温反应 1 h 进行排液,反应后液全部排至水冷结晶槽进行冷却,冷却液温度≤35 ℃ 时,冷却结束。压滤,滤液为一次吸附液,进行杂质锑、铋的脱除;滤渣为一次吸附渣,进行杂质砷、铋与吸附剂的分离。

一次吸附渣从加料口加入提前装有一定水量(固液比为1:2)的反应釜内搅拌5 min,加碱液调解pH进行解析,一般加入砷量1.2倍的氢氧化钠(砷的质量为结晶母液到一次吸附液减少的砷量),pH至12左右加碱结束,加碱过程遵循先快后慢原则,目的为使浆液能够搅拌均匀。当碱度调整到位后,开始加热,浆液温度升至70℃,恒温反应半小时后进行压滤。解析滤液为高砷废液,中和后进一步砷固化处理;解析滤渣含有大量吸附剂,需进行吸附剂的再生。解析滤渣加入装有一定水量(固液比为1:2)的反应釜内搅拌5 min后开始加热,加热至70℃时加入50%的硫酸进行pH调节,pH在3~4时,调整到位,控制温度反应5 min后进行固液分离,滤渣为再生吸附剂,参与下一轮吸附作业;滤液用于中和高砷废液。

一次吸附液按照2.5~3 BV/h的流速进行离子柱螯合树脂吸附,吸附后液含 $Sb \geq 80$ mg/L、 $Bi \geq 50$ mg/L时,停止离子柱的吸附交换作业,对离子柱进行水冲洗,当离子柱出口液颜色很浅时,冲洗完成。此时,饱和树脂吸附有大量的铈、铋,需对树脂进行解析以脱除杂质铈和铋。8 mol/L的盐酸溶液按照1~1.5 BV/h的流速对离子柱中树脂进行清洗解

析,离子柱从上而下逐渐变色,盐酸进入离子柱1 BV时或者出口液通过取样口接液明显有刺激性气味时,表明柱内残留水交换干净,解析结束,解析液进一步中和处理。树脂吸附脱杂后液,即二次吸附脱杂后液,杂质元素含量较低,有利于电积脱铜制取合格的A级阴极铜,这也是前文所述较低浓度能够生产高质量A级阴极铜的根本原因。

2.3 新技术与传统工艺生产应用对比

新技术工业化试验应用以来,工艺流程稳定,杂质脱除效率高且稳定,各杂质元素的脱除量不再受电解液中各元素含量高低影响(传统诱导法连续脱铜除杂中铜 < 8 g/L时^[1],砷、铈、铋杂质等逐渐析出),电积脱铜A级阴极铜合格率大于98.5%。新技术与传统诱导法连续脱铜除杂工艺生产对比如表2所示。

电解液净化新技术与传统诱导法连续脱铜除杂工艺生产经济效益概算对比如表3所示。对比基础数据为年产阴极铜600 kt净液所需承担电解液净化任务。

表2、表3生产及经济效益计算对比表明,新技术经济、社会效益显著,工艺先进,未来有望完全替代传统工艺。

表2 新技术与传统诱导法连续脱铜除杂生产工艺对比

Table 2 Production comparison between new technology and traditional induction method continuous copper removal process

项目	传统诱导法连续脱铜除杂工艺	新技术
铜的脱除方式	生产粗硫酸铜、电积铜、海绵铜等	生产终端产品A级阴极铜
砷的脱除	黑铜泥	高砷废水
铈的脱除	黑铜泥	吸附剂
铋的脱除	黑铜泥	铋进一步提纯冶炼原料
脱铜电效/%	平均55~60	一次 ≥ 92 、二次 ≥ 90
砷脱除率/%	≥ 83	≥ 70
铈脱除率/%	≥ 95	≥ 73
铋脱除率/%	≥ 97	≥ 75
需净化电解液量	受限于铜的脱除量影响较大	不受限
环境危害	砷化氢、酸雾	酸雾

表 3 新技术与传统诱导法连续脱铜除杂生产工艺经济效益概算对比

Table 3 Comparison of economic benefit estimates between new technology and traditional induction method continuous copper removal and impurity removal process

名称	传统诱导法连续脱铜除杂工艺			新技术		
	年产量/ t	每吨生产成本/ 万元	年度成本/ 万元	年产量/ t	每吨生产成本/ 万元	年度成本/ 万元
黑铜板、电积铜粒子、黑铜等物流返炉冶炼	3 857	0.14	539.98 *	0	0	0
电积铜板返炉冶炼	5 500	0.115	632.50	0	0	0
消耗性资材	/	/	324	/	/	264.80
压缩风	/	/	12	/	/	6
除盐水	/	/	4.63	/	/	4.63
折旧	/	/	/	/	/	/
中间物料倒运运输	/	/	23	0	0	0
电力	3 789.24 **	0.50 ***	1 894.62	1 702.79 **	0.50 ***	851.39
人工	/	/	/	/	/	/
一般维修费用	/	/	170	/	/	170
硫酸铜铜直收盈亏 ****			1 782	0	0	0
铜回收率损失	11 997.00	0.988	479.88	11 997.00	0.996	0
资金积压	9 357.00	5.00	389.88	0	0	0
高砷废水委托处理费	/	/	/	/	/	1 500
脱杂运行费用	/	/	/	/	/	1 363.32
合计	—	—	6 252.49	—	—	4 160.14

注：* 含电解生产阴极铜成本；**单位万 kWh/a；***单位元/kWh；****硫酸铜按年产量 12 000 t，含铜 22.0%，售价按铜价的 0.865 计价；1) 计算时阴极铜售价按 5 万元计；2) 资金积压年利率按 5%，积压周期约 2 月计；3) 交流电单价按 0.5 元/kWh 计；4) 净液正常使用残极单重按 0.055 t/块计，年需求量约为 3 300 t；5) 电积铜粒子、电积黑铜板含铜 65%；电积铜含铜 98%；6) 电解铜回收率按 99.6%，精炼铜回收率按 98.6%，脱杂工序损失 0.2% 计

3 新技术工艺特点及先进性

新一代铜电解液绿色净化新技术采用全湿法工艺，通过吸附剂和树脂将电解液中富集的杂质进行脱除，达到了净化电解液、高效回收有价金属的目的，其特点如下：

1) 经济效益显著

脱附剂使用重复性好。吸附剂和树脂使用过程中，可以通过解析作业将其再生重复使用，根据生产实践，吸附剂的使用周期达到 15 次以上，树脂使用寿命一年以上。

高锑物料回收价值高。吸附剂使用到期后，可以和废水回收的高锑物料一起进行原料置换、外售或者内部冶炼回收有价金属，实际原料成本低，经济效益明显。

2) 绿色环保

传统工艺电积过程中产生剧毒砷化氢气体，安环任务重，环保投入高，新工艺脱附剂脱杂不产生该类有毒气体，砷进入废水，不再进入生产环境，整个工艺清洁生产、安全环保。

3) 可控性优越，实现了铜与砷、锑、铋杂质的定向分离；

稳定性强。该工艺一段脱砷、铋，二段脱锑、铋，特别是一段对锑的脱除也有一定作用，所以杂质通过前后的工艺调整能够更好地达到指标要求；

适应性强。该工艺由于通过一次、二次选择性电积脱铜，吸附剂共沉淀和树脂交换原理脱杂，可以通过调控电流强度、电解液流量、吸附剂和树脂的使用量控制脱铜与脱杂指标，对高杂阳极板适应性强。

4) 节能高效

砷实现开路处理，有价金属流失低。传统诱导法砷后期在系统中往复循环，与有价金属铜分离难，脱铜脱杂物料重复冶炼。新技术因砷定向开路后，铜的回收率从 98.6% 上升到 99.6%；新工艺将砷富集到高砷废水，通过后续的废水处理将砷在冶炼系统快速开路，降低循环周期，能有效控制成本，后续白烟少，大幅降低了中间物料重复冶炼成本。

节能降耗。诱导法脱铜脱杂电耗高、电效低，新工艺脱杂后，吨铜电耗降低，40 万 t 铜冶炼厂每年节约电费千万元。

A级铜生产。诱导法脱杂将有价金属一起脱除,高砷含铜物料外售计价系数低,新技术将杂质与铜进行了有效定向分离,脱杂后液直接电积生产A级铜,提升电铜产能的同时大幅缩短了中间物料周转周期。

4 结论与展望

新一代铜电解液绿色净化新技术突破了从电解液中脱除铜及杂质砷、锑、铋时一同被电积沉积,产出的黑铜返回熔炼配料重复冶炼,砷无法有效开路等工艺技术难题,实现了电解液中铜与砷、锑、铋杂质的定向分离,打破了 Cu^{2+} 低浓度生产A级阴极铜浓差极化技术瓶颈,为铜电解精炼过程电解液净化方法提供了新思路。

今后,提升砷、锑、铋的脱除率、吸附剂的使用周期及匹配更高效的树脂还需进一步深入研究和完善。未来,对于砷进一步无害化处理,资源化应用工艺链延伸,砷及砷合金的新技术研发还需攻坚克难,研发更先进清洁高效绿色电解液净化新技术,为绿色冶炼、碳中和做出贡献。

参考文献

- [1] 朱祖泽,贺家齐.现代铜冶金学[M].北京:北京科学出版社,2003:558-575.
ZHU Z Z, HE J Q. Modern copper metallurgy[M]. Beijing:Beijing Science Press,2003:558-575.
- [2] 张化刚,宁万涛,谢祥添,等.一种两脱两积净化铜电解液的方法;ZL201910103341.4[P].2019-03-29.
ZHANG H G, NING W T, XIE X T, et al. A method to purify copper electrolyte by two depolymerization; ZL201910103341[P].2019-03-29.
- [3] 王亚民,梁源.一种废电解液的处理方法及处理装置;ZL201310653956.7[P].2013-12-05.
WANG Y M, LIANG Y. A treatment method and treatment device of waste electrolyte;ZL201310653956.7[P].2013-12-05.
- [4] 梁源,高俊江.一种电解液净化装置及其电解阳极保护套袋;ZL201820231589.X[P].2019-03-12.
LIANG Y, GAO J J. A kind of electrolyte purification device and electrolytic anode protection bag; ZL201820231589[P].2019-03-12.
- [5] 张素霞,程霞霞.离子交换树脂脱除铜电解液中的锑和铋[J].有色金属(冶金部分),2015(9):55-58.
ZHANG S X, CHENG X X. Removal of antimony and bismuth from copper electrolyte by ion exchange resin[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(9): 55-58.
- [6] 宁万涛,谢祥添,田任光,等.一种络合沉淀剂的制备方法与一种铜电解液的净化方法;ZL201710706781.X[P].2017-08-17.
NING W T, XIE X T, TIAN R G, et al. Preparation method of a complexing precipitator and purification method of a copper electrolyte; ZL201710706781[P].2017-08-17.