

湿法炼锌有机试剂净化除钴工艺技术优化研究

段小维 朱世顺 马世平
(西北铅锌冶炼厂, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 湿法炼锌试剂净化除钴工艺采用有机试剂进行除钴, 生产中存在除钴效果差、有机分解物在湿法炼锌系统富集、锌电积烧板及熔铸化料困难等问题。本文针对上述问题进行了分析, 提出了优化除钴工艺、新液质量、除钴工艺参数以及去除纳米硫化锌的思路。通过实施优化措施, 有机试剂的使用量显著减少, 有机物在系统中的富集也显著降低, 净化新液中钴、镉等杂质得到进一步去除, 系统稳定性更好, 从根本上解决有机试剂分解的有机物对锌电积工艺的危害。

[关键词] 湿法炼锌; 有机试剂; 净化除钴; 锌电积烧板

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2024)03-0056-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.03.009

0 前言

当前, 世界上 80% 以上的锌产量采用湿法炼锌生产工艺^[1]。湿法炼锌主要包括焙烧、浸出、净化、电积、熔铸等工序^[2]。净化的主要目的是将浸出得到的硫酸锌溶液中较锌正电位的铜、镉、钴、镍、锑、铋等有害杂质元素脱除至电积的允许范围($[Cu] \leq 0.3 \text{ mg/L}$, $[Cd] \leq 1.0 \text{ mg/L}$, $[Ge] \leq 0.03 \text{ mg/L}$, $[Sb] \leq 0.03 \text{ mg/L}$, $[Co] \leq 1.0 \text{ mg/L}$)^[3-4]。某厂电锌产能 22 万 t/a, 净化工艺采用三段逆锑盐工艺^[5], 即一段净化低温除铜、镉, 二段净化锑盐高温除钴、镍, 三段净化除残镉。多年来, 通过自主创新, 净化系统对原料的适应性及各项技术指标大幅提升, 但仍然存在诸多问题, 如锌粉单耗较高、蒸汽耗量较大、系统稳定性差、杂质易复溶以及过滤困难, 特别是在原料钴含量较高的情况下, 自产合金锌粉净化不能满足电积锌正常生产的杂质含量要求。

针对上述问题, 该厂引进了新型有机试剂除钴工艺, 并对该工艺除钴原理、试剂成分结构及配比方案等进行了深入研究, 掌握了该工艺的基本技术特性, 成功实现了工业化, 并确保工艺连续稳定运行。新型除钴试剂能够深度净化除去钴镉等杂质, 对钴离子选择性好, 并且能形成稳定的螯合物, 钴、镉不易复溶, 滤渣易沉淀过滤; 特别适用高钴原料, 具有锌粉、试剂及蒸汽消耗少等显著优点。本文介绍了有机试剂除钴工艺流程及参数, 并分析了运行过程中出现的问题, 提出了技术优化措施。

1 工艺流程及过程机理

某厂净化工序采用新型试剂净化除钴工艺, 工艺流程如图 1 所示。新型试剂除钴工艺一段净化、二段净化工序采用锌粉置换工艺去除大部分铜、镉等金属, 三段净化工序加入有机新型试剂深度净化除钴、镍及残镉, 产出合格新液。

1) 一段净化温度 55 ~ 65 °C, 加入吹制锌粉 2.5 kg/m³, 在净化槽反应 30 min, 通过板框压滤机过滤除铜、镉。一净后液中 $Cd \leq 200 \text{ mg/L}$, $Cu \leq 2 \text{ mg/L}$ 。

2) 二段净化温度 55 ~ 60 °C, 吹制锌粉加入量为 0.5 kg/m³, 反应时间 60 min 后过滤除残镉。二段净化后液 $Cd \leq 30 \text{ mg/L}$, $Ge \leq 0.06 \text{ mg/L}$ 。

3) 三段净化温度 55 ~ 60 °C, 二次后液通过板式换热器加热至 80 °C 左右, 再加入有机试剂进行除钴, 反应时间 60 min, 然后过滤除杂。三段净化后液中 $Co \leq 1 \text{ mg/L}$, $Cd \leq 1 \text{ mg/L}$, $Cu \leq 0.3 \text{ mg/L}$, $Ge \leq$

[收稿日期] 2023-12-28

[作者简介] 段小维(1974—), 甘肃宁县人, 本科, 高级工程师, 主要从事有色冶金技术工作。

[引用格式] 段小维, 朱世顺, 马世平. 湿法炼锌有机试剂净化除钴工艺技术优化研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(3): 56-60.

DUAN Xiaowei, ZHU Shishun, MA Shiping. Study on optimization of cobalt removal technology by organic reagent purification in zinc hydrometallurgy[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 56-60.

0.06 mg/L。

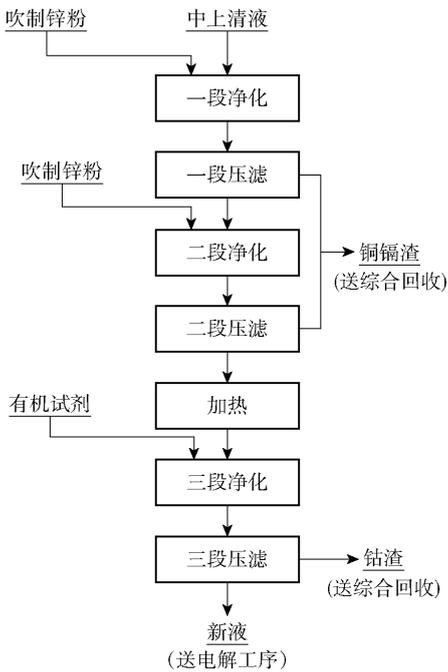


图1 新型试剂除钴工艺流程图

2 新型试剂除钴工艺存在的问题

该厂自2019年采用新型试剂除钴工艺,生产运行平稳,净化除钴效果好,能够处理含钴20~50 mg/L中上清溶液,特别适用高钴原料。但经过长期运行出现了诸多问题:净化系统有机除钴试剂单耗为7~9 kg/t,较理论单耗高2 kg/t,锌电积液中有

机试剂分解物富集,以及锌电积生产中频繁出现烧板;同时熔铸化料困难,熔铸渣量增大、熔铸直收率仅为90%左右,锌损失大,锌直收率降低,严重影响电锌产能及质量;此外,锌粉单耗、阴阳极板损耗等各项成本高,生产过程中钙、镁等易结晶,导致管道、换热器等设备的清理周期短、劳动强度大、生产组织困难。

2.1 有机除钴试剂富集

系统中有机除钴剂富集的主要原因是有机除钴剂加入量过大或有机物分解。一次除铜镉后液的含镉浓度是影响有机试剂单耗的主要因素,因为大量的镉进入除钴工序,影响除钴效果,导致系统波动,增加有机除钴剂消耗量。工艺运行前期,一段净化锌粉加入量按照中上清液(含铜量800~1000 mg/L、含镉量800~900 mg/L)中镉理论量的1.2倍、含铜理论量的3倍加入,净化温度为中上清液的温度55~65℃,反应时间30 min。净化温度低、反应时间短,导致除铜镉后液中镉浓度波动较大,一段净化除镉率约为73%,一段净化后液镉含量高达180~240 mg/L。由于一段净化后液含镉量较高,在二段净化加入锌粉进一步除残镉的效率较低,二次后液含镉量大于50 mg/L,因而增加了三段净化工序有机试剂的消耗量。表1为一段净化后液含镉量、二段净化后液含镉量与锌粉消耗、有机试剂消耗对应关系。

表1 一段净化后液含镉、二段净化后液含镉量与锌粉消耗、有机试剂消耗对应关系

一段净化后液含镉量/ (mg·L ⁻¹)	一段净化锌粉单耗/ (kg·t ⁻¹)	二段净化后液含镉量/ (mg·L ⁻¹)	二段净化锌粉单耗/ (kg·t ⁻¹)	二段净化后液含镉量/ (mg·L ⁻¹)	有机试剂单耗/ (kg·t ⁻¹)
100	31.54	20	6.46	25	5.8
200	29.47	40	6.04	25	7.5
220	29.88	45	6.12	25	8
240	29.47	55	6.04	25	8.5
260	28.88	60	5.92	25	10

从表1可知,一段后液含镉浓度越高,有机试剂单耗越大,锌粉单耗略有下降,但下降幅度不大(一段净化采用锌粉置换除镉,增加锌粉量会提高置换反应效率,一段后液含镉浓度越低;反之,减少锌粉用量,一段后液含镉浓度越高)。从锌粉单耗与有机试剂富集综合因素考虑,二段后液含镉指标控制在20 mg/L以内较为合理,既能减少有机试剂消耗量,又不会大幅增加锌粉单耗。

由于三段净化使用3台80 m³净化槽,当净化

系统开车流量较大,超过160 m³/h时,净化反应时间短,达不到1.5~2.5 h的工艺要求,有机试剂反应不充分;虽然通过板式换热器将二段净化后液温度升高到80℃左右,但三段净化反应温度低,影响有机试剂耦合除杂反应;另外有机试剂配置的溶液浓度较高,为30%,溶液黏度增大,影响耦合除杂反应传质过程,导致有机试剂消耗量较大,有机试剂实际用量均高于理论值。

锌电积液中存在一定浓度的有机物,一方面会

造成锌电积混合液中酸锌比失衡,增加溶液黏度,阻碍 Zn^{2+} 扩散,导致锌电积电耗增加,电流效率降低;另一方面,少量的有机试剂可降低溶液的表面能和黏度,从而降低 H^+ 的超电位,引起氢在阴极大量析出,出现烧板现象^[6]。

2.2 锌电积烧板

对有机试剂净化工艺产出的新液质量进行分析,其中各项杂质含量均达标,尤其 Cd 含量为 0.4 mg/L、Co 含量 0.4 mg/L,均远低于电积生产的标准要求 ($Co \leq 1$ mg/L, $Cd \leq 1$ mg/L),但新液颜色呈绿色,含有微小渣粒,这是由于试剂除钴工艺过程产生的渣粒度小于原锌粉工艺渣粒度,试剂渣的粒度一般为 30~40 μm ,虽然净化三段滤布经过多次改良后使用孔径为 60 μm 的加厚 PT621 滤布,三段净化后液中试剂渣残留较少,满足正常开车流量,但当使用孔径更小滤布时,存在过滤困难的问题,不能保证锌电积正常新液供给,因此,在生产过程中使用孔径 60 μm 的滤布仍有极少部分试剂渣渗滤进入新液中,同时生产系统缺少新液冷却、浓密沉降设备设施,中上清液经三段净化过滤后,新液直接进入锌电积系统,新液夹杂少量试剂渣,而试剂渣为有机渣,含有铜、镉、钴、砷、锑等杂质,微小渣粒进入锌电积槽经长期积累后会造造成锌电积返溶、透酸,严重时出现电积烧板。

2.3 熔铸化料困难

将新型试剂除钴工艺产生的锌浮渣经过筛处理后,进行 X-射线衍射 (XRD) 测试及元素含量测定,其组成和成分分析结果见表 2 和图 2。

表 2 锌熔铸冶炼浮渣的组成分析 %

成分	金属	除去金属 Zn 后剩余浮渣				
	Zn	总 Zn	ZnO	ZnS	Zn(OH)Cl	黑色难溶物
含量	40	53.41	68	25	6	1

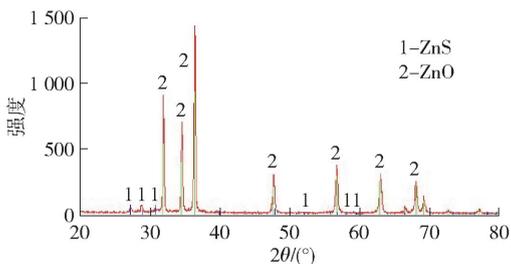
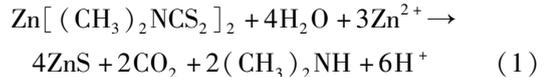


图 2 锌熔铸冶炼浮渣的 XRD 分析谱图

从表 2 与图 2 分析结果可以看出,锌浮渣中除了锌粒、ZnO 和 Zn(OH)Cl 外,出现了 ZnS 杂质,且

筛出锌粒后其含量达 25%。锌熔铸冶炼过程中没有引入 S 或 S^{2-} 离子,因此判断 ZnS 来自锌电积的阴极锌。在新型除钴试剂除钴工艺中,净化液中过量加入的除钴剂所形成的锌螯合物可分解形成 ZnS 胶体颗粒,对锌生产系统有潜在危害。分解反应见式(1)。



ZnS 胶体颗粒在锌电积生产过程中会优先向阴极靠拢,最终附着在锌电积锌板上。随后在锌熔铸过程中,造成熔铸化料困难,渣量增大,同时部分 ZnS 进入冶炼浮渣中,锌损失大,锌直收率降低。

3 工艺优化措施

3.1 有机试剂除钴工艺优化

有机试剂除钴工艺技术操作条件进行如下优化:①控制一段净化末槽溶液含 Cd 量为 85 mg/L,反应温度为 60 $^{\circ}C$,一段净化后液含 Cd 量 120 mg/L、二段净化末槽溶液含 Cd 量 5 mg/L,反应温度 55 $^{\circ}C$,二段净化后液含 Cd ≤ 10 mg/L;②调整试剂配置浓度,将有机试剂浓度由 30% 调整至 15%,浓度降低有利于反应更加充分;③增加变频装置,使试剂加入量更加精细化;④提高除钴工序反应温度,由 80 $^{\circ}C$ 提高至 85 $^{\circ}C$,使反应更加充分。

3.2 新液质量优化

新建 2 台 $\Phi 25$ m 浓密机和 2 台冷却塔,新液沉降 8~10 h 后送锌电积系统,采用冷却塔、浓密机进行冷却、澄清,控制新液无悬浮物,温度由 60~70 $^{\circ}C$ 降至 40~55 $^{\circ}C$;增加结晶清理频次,缩短清理周期,缓解结晶速度快的问题,进一步提高新液质量,减轻钙、镁对系统影响,缓解净化渣夹杂对锌电积影响。锌电积冷却系统结晶清理由 2.5~3 月/次调整为 0.5~1 月/次,溜槽油污每 8 h 清理 2 次以上;将送往浸出的新液底渣(高浓度结晶物)改送净化综合回收处理,解决新液底渣输送至浸出浓密机处理造成中浸沉降差的问题,确保锌电积工序和浸出工序的正常生产,使新型试剂除钴工艺流程更加完善。

3.3 系统除锑优化

由于锌的电位较锑的电位负,锌粉可以将锑从新液中置换出来,因此在净化除杂过程中,采用吹制锌粉与合金锌粉中温联合置换除锑、有机试剂高温置换除钴,即提高一、二段净化温度,在一段吹制锌粉净化工序直接升温,加快净化除锑反应,提高除锑效率。一段净化除锑的核心是将温度从 60~65 $^{\circ}C$

提高到78~85℃,并控制中上清溶液pH由5.2降至5.0,延长反应时间至60min,以强化除钴反应,使大部分铜、镉及部分钴在一段净化中除去;二段净化除钴核心是采用合金锌粉(Sb含量为0.03%左右)替代锌粉,控制温度70~75℃进行深度净化除钴和残镉;三段净化控制反应温度85~90℃,采用试剂深度净化除钴。这一工艺调整及优化在生产实践中取得较好的效果,可将净化液中钴浓度深度净化至0.03mg/L以下,不仅可以弥补该工艺的缺陷,而且有利于进一步降低除钴剂消耗。

3.4 锌电积液中微纳米硫化锌的去除

根据前述分解机理,为了解决锌螯合物分解生成的ZnS对后续工艺产生影响的问题,应减少甚至消除ZnS胶体颗粒进入后续锌电积工艺。考虑到ZnS胶体的带电特征,从尽可能地以不改变工艺路线、不影响后续工艺、低成本角度出发,采用阴离子絮凝剂絮凝沉淀ZnS胶体,使ZnS进入新液底渣。阴离子絮凝剂具有双重作用,除了本身的强大絮凝能力外,其结构中的阴离子能有效中和ZnS胶体的电性,既能加速ZnS的聚沉,又能减少絮凝剂的使用量。据此,经过多种絮凝剂筛选后,选择了阴离子高分子絮凝剂聚丙烯酰胺(APAM)。APAM是一种水溶性高分子聚合物,其结构如图3所示。

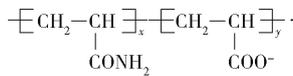


图3 APAM分子结构

APAM具有无毒、水溶性好、用量少、絮凝效果好、沉降促进作用和过滤促进作用明显等特点,广泛用于冶金废水、钢铁厂废水、洗煤废水等工业废水的处理以及饮用水的净化处理。其作用原理为分子链中的极性基团吸附水溶液中的悬浮固体颗粒,构架微粒间桥梁或中和粒子电荷,加速微粒颗粒的凝聚过程,使固体颗粒快速长大并沉降下来。

4 优化成果

4.1 一段、二段净化后液镉含量显著降低

新型试剂除钴工艺优化前后一段、二段净化后液含镉量对比见表3。

表3 工艺优化前后一段、二段净化后液镉含量对比

对比项	一段后液含镉量/mg·L ⁻¹	二段后液含镉量/mg·L ⁻¹
优化前	379.71	28.7
优化后	189.36	12.0

表3数据表明,优化后,一段、二段净化后液含镉量明显降低,为后续三段新型有机试剂除钴创造良好条件。合金锌粉低温除镉效率高,除镉率达99%左右,镉含量控制在10mg/L以下,且溶液中钴(10~50mg/L)损失率可控制10%以内。

4.2 锌粉消耗降低

试剂除钴工艺优化前后锌粉单耗对比见表4。

表4 工艺优化前后锌粉单耗对比

项目	理论总单耗/(kg·t ⁻¹)	实际单耗/(kg·t ⁻¹)			实际单耗与理论单耗之差/(kg·t ⁻¹)
		合金锌粉单耗	吹制锌粉单耗	总单耗	
优化前	37.68	—	34.36	34.36	-3.32
优化后	44.91	19.19	22.25	41.44	-3.47

表4数据表明,优化后锌粉总单耗相比优化前增加7.08kg/t,但锌粉单耗较理论单耗下降3.47kg/t,下降幅度大于优化前,说明锌粉单耗略有下降。

4.3 有机试剂消耗显著下降

试剂除钴工艺优化前后有机除钴试剂单耗对比见表5。

表5 优化前后有机试剂实际单耗对比 kg/t

项目	工艺优化前	工艺优化后
试剂单耗	9.36	6.86

表5数据表明,工艺优化前有机试剂单耗相比优化前下降2.5kg/t,有机除钴试剂使用量显著下降,减少了有机除钴试剂在系统的富集,从根本上解决有机物对系统的危害,减轻了锌电积有机物烧板现象,锌电积槽面析出得到极大改善,阴极锌质量好,产量高。

4.4 系统钴含量下降

中上清溶液与新液含钴量及合格率优化前后情况见表6。

表6 优化前后中上清液、新液含钴量及合格率对比

项目	钴含量/(mg·L ⁻¹)			除钴率/%
	中上清液	二次净化后液	新液	
优化前	0.22	0.07	0.05	58.3
优化后	0.30	0.05	0.03	90.5

表6数据表明,技术控制指标优化后,净化工序的钴去除率为90.5%,比优化前提高了32.2个百分点,合金锌粉置换除钴效果显著。

4.5 新液质量改善

净化新液通过新建2台Φ25 m浓密机,并加入阴离子高分子絮凝剂聚丙烯酰胺澄清2 h后,上清液完全澄清透明,送动态光散射测试,未检测到微纳米 ZnS 颗粒。

4.6 锌电积槽面析出情况改善

工艺优化后,消除了锌电积返溶、透酸、烧板等事故,锌电积槽面析出状况明显改善,阴极锌表面析出致密平整,无结晶物质产生,阴极锌产量由550~600 t/d 提高到700 t/d,直流电单耗由3 500 kW·h/t 降为2 950 kW·h/t,阳极板单耗由4.5 kg/t 降为3 kg/t,阴极板单耗由3.4 kg/t 降为2.2 kg/t。

4.7 熔铸化料情况改善

工艺优化后,熔铸化料明显改善,锌浮渣量明显减少,并且浮渣物相中 ZnS 占比由优化前的25%降到5%,熔铸直收率由90%左右提高到97.5%以上。

5 结束语

新型试剂净化除钴工艺优化后,有机除钴试剂

使用量显著下降,有机除钴试剂在系统的富集显著减少,净化液中钴镉等杂质得到深度净化,系统稳定性好,从根本上解决有机物对系统的危害,新液含钴量进一步降低,新液质量得到提高,锌电积槽面析出效果得到极大的改善,并且系统结晶物明显减少,阴极锌质量好,熔铸化料明显改善,电锌产量高。

[参考文献]

- [1] 姚远. 南芬铁矿低品位非工业矿石综合利用的探讨[J]. 金属矿山,2002(zk):11-13.
- [2] 马菲菲. 湿法炼锌净化钴镍渣综合回收铅渣工艺优化[J]. 有色冶金节能,2022,38(2):10-14.
- [3] 李厚,崔红红. 湿法炼锌锌粉-A 药剂净化工艺优化实践[J]. 中国有色冶金,2020,49(6):5-8.
- [4] 王侃,王吉坤,杨大锦. 高锗硫酸锌溶液除钴试验研究[J]. 云南冶金,2008,37(4):28-30.
- [5] 曹为民. 砷盐和铋盐净化除钴的探讨[J]. 湖南有色金属,2001(S1):17-18,22.
- [6] 姚夏妍,牛永胜,汪有元,等. 有机除钴试剂对锌电积过程的影响[J]. 中国有色冶金,2021,50(2):28-34.

Study on Optimization of Cobalt Removal Technology by Organic Reagent Purification in Zinc Hydrometallurgy

DUAN Xiaowei, ZHU Shishun, MA Shiping

(Northwest Lead and Zinc Smelter, Baiyin 730900, China)

Abstract: The purification and cobalt removal process of zinc hydrometallurgy reagent uses organic reagent sodium formate to remove cobalt. There are some problems in the production, such as poor cobalt removal effect, enrichment of organic decomposition products in zinc hydrometallurgy system, difficulty in zinc electrowinning burning plate and melting and casting materials. In this paper, the above problems were analyzed, and the measures of optimizing cobalt removal process, new liquid quality, germanium removal process parameters, and removing nano-zinc sulfide were proposed. Through the implementation of optimization measures, the use of organic reagents is significantly reduced, the enrichment of organic matter in the system is also significantly reduced, the impurities such as cobalt and cadmium in the purified new liquid are further removed, and the system stability is better, which fundamentally solves the harm of organic matter decomposed by organic reagents to zinc electrowinning process.

Key words: zinc hydrometallurgy; organic cobalt removal reagent; purify and remove cobalt; organic burning plate