

铋盐除钴过程电位检测系统开发与应用

张云慧¹, 孙 备², 强振华¹, 张旭隆²

(1. 云南驰宏资源综合利用有限公司, 云南 曲靖 655011; 2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

[摘 要] 净化过程是湿法炼锌的关键步骤, 及时准确地获取过程的反应状态是实现过程优化运行的基础。电位是表征反应器内部氧化还原反应进行程度的重要参量, 其已经应用于多种工业过程。本文针对铋盐除钴过程开发了一套电位检测系统, 并针对锌粉粘结问题设计了电位计保护装置。实践应用表明, 本文所开发的铋盐除钴电位检测系统可以在现场长期稳定运行并为生产操作提供关键指导信息。

[关键词] 铋盐除钴; 氧化还原电位; 电位检测系统

[中图分类号] TF813; TP273 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)02-0045-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.009

0 绪论

湿法炼锌是世界上主流的炼锌工艺, 主要由焙烧、浸出、净化、电解以及熔铸五个工序组成。净化工序的主要目的是去除中性上清溶液中对电解有害的杂质离子, 为电解工序提供高质量的新液。由于在工业现场所使用的锌精矿纯度不是 100%, 除了含有锌, 还含有其他杂质金属元素, 而在浸出过程中, 锌精矿中含有的杂质金属离子会随着锌离子一起被析出并进入硫酸锌溶液, 这些杂质离子的存在不仅影响电解效率、增加电解能耗, 而且会降低产品的品质, 严重时还造成电解“烧板”“穿孔”等现象, 损坏生产设备并导致长时间停产, 影响湿法炼锌生产的正常运行。因此, 在进行电解之前必须先对溶液进行净化, 使中性浸出液中的杂质离子降到工艺技术指标范围内, 保证后续的电解过程的安全、高效运行。

净化过程是湿法炼锌中的重要环节, 净化后液

的质量直接关系到产品最终的质量和生产过程的安全。由于生产现场环境恶劣, 检测仪器往往难以长时间稳定运行。过程的关键参数, 如: 铜、钴离子浓度往往难以在线检测, 只能通过人工定时化验的方式获取。这种方式不仅化验周期长、信息滞后性强, 同时也会耗费大量的人力、物力, 增加生产成本。由于关键参数无法在线检测, 现场操作人员未能及时获知其内部反应状态, 制约了过程的精准控制。

净化过程中包含了多种物理化学反应, 主要包括了多个氧化还原反应, 它们相互抑制又相互促进, 逐渐形成一种动态平衡。氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)是表征反应器内部反应状态的重要参数, 其可以通过检测当前反应器内各个氧化还原反应进行的程度来反应当前净化过程的运行状态。

目前, 国内外已有很多专家学者将 ORP 应用到各自的研究领域中。阳春华等人将 ORP 应用到锌湿法冶炼的铋盐除钴过程中, 确定了主金属粉料添加的控制周期^[1]。Tomoyuki Kuroki 等人通过控制 ORP 及 pH 值提升了锅炉烟气中 NOX 的去除效率^[2]。B. Sun 等人将 ORP 引入动力学模型, 实现了湿法炼锌铋盐除钴过程中对出口钴离子浓度的在线预测^[3]。Max Weißbach 等人将 ORP 作为亚硝酸盐替代参数优化了出水亚硝酸盐浓度、氧化亚氮产量及整体工艺条件^[4]。王敏学等人介绍了氧化还原电位计在湿法冶炼中的应用^[5]。

铋盐除钴过程反应机理复杂、工况多变, 依靠钴

[收稿日期] 2022-12-26

[第一作者] 张云慧(1986—), 女, 云南大理人, 工程师, 大学本科, 主要从事检测技术与自动化装备技术工作。

[基金项目] 国家重点研发计划(2022YFE0125000); 国家自然科学基金(61973321); 湖南省荷尖人才项目(2022RC1089)

[引用格式] 张云慧, 孙备, 强振华, 等. 铋盐除钴过程电位检测系统开发与应用[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 45-49.

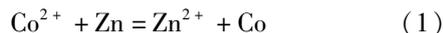
等离子浓度化验值检测结果分析各反应器状态存在滞后,难以实现锌粉添加量的实时准确调节。ORP是表征溶液中所有物质表现出来的宏观氧化还原能力的指标,由于其可以在线检测,部分锌冶炼企业将其作为观测反应器当前反应状态的关键指标,但据现有的文献中尚未查阅到电位计在铈盐净化过程中的应用。为此,拟根据铈盐净化的工艺和检测需求,开发铈盐除钴电位检测系统,选择若干反应器安装ORP计,为分析反应器内部反应状态以及实现铈盐净化过程的优化控制奠定基础。

1 工艺介绍与总体框架

1.1 工艺介绍

湿法炼锌净化过程由除铜、除钴镍和除镉工序组成。铜的平衡电位最高,氧化能力最强,所以除铜是净化过程的第一道工序。但是由于沉淀的铜对可以作为反应电极基质提高除钴效率,故而在除铜过程中不会将铜离子完全除去,而是保留部分铜离子作为除钴反应的催化剂进入除钴环节(若铜离子不足,则还需添加硫酸铜作为铜离子的补充)和钴离子一起沉淀。除镉是净化过程的第三道工序,镉离子通常会在除钴过程中沉淀之后又部分返溶,最后通过除镉工序中将镉离子浓度降低到工艺允许范围。在铜镉钴镍四种杂质离子中,钴是最难去除的

离子,因此除钴工序也是净化过程中最关键的工序。锌粉置换除钴的过程可以用如下化学反应方程式表示:



在除钴过程中,由于锌粉表面被一层 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ + 吸附层覆盖,阻碍了钴离子电化学置换沉积,需要向钴溶液中加入金属盐类作为催化剂,铜离子是湿法炼锌中的主要杂质离子之一,也是除钴过程的天然催化剂,铜离子迅速与锌粉发生置换反应,沉积在锌粉表面,形成可供钴离子置换沉积的活化表面。但是单独的铜离子催化作用有限,还需要与铈盐和砷盐等配合使用。少量铈盐或者砷盐沉积在铜电极表面上即可以活化铜电极表面,显著提升钴置换沉积的速率。

除钴过程由若干个连续搅拌反应器组成,通过高温以及酸性条件下向反应器中添加锌粉和催化剂(砷盐或者铈盐),与除铜后液中的钴离子以及残留的铜离子、镉、镍离子发生电化学置换反应沉淀,逐渐降低硫酸锌溶液中钴离子的浓度(图1)。除钴过程有明显的自催化特性,需要已沉淀的铜镉钴镍作为阴极反应电极表面,因此绝大部分沉淀的金属单质作为有利于除钴反应的晶种从浓密机底流返回到1#反应器,浓密机溢流则被送往后续除镉工段,从而实现净化除钴的目的。

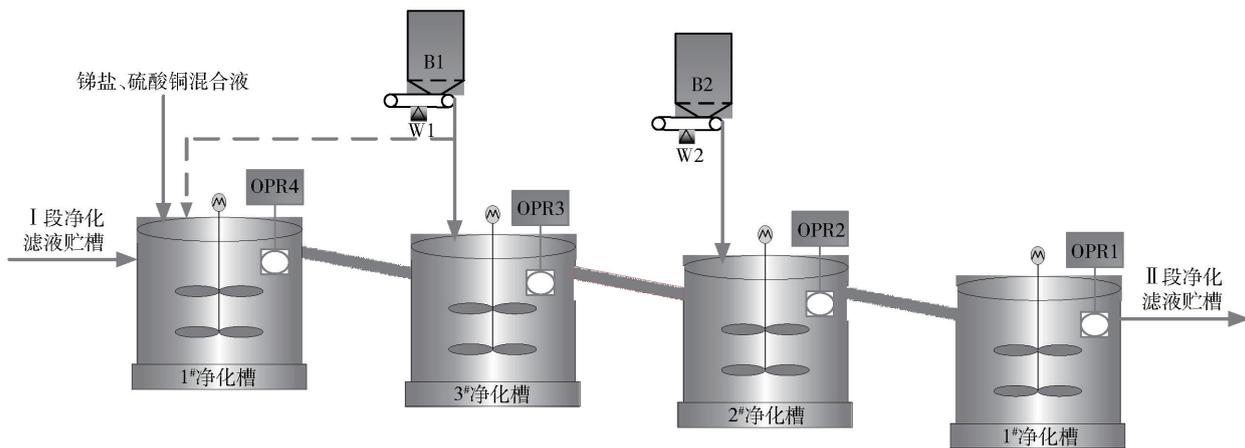
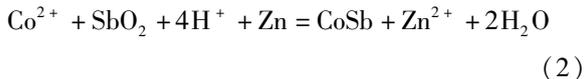


图1 某大型锌冶炼厂净化除钴工序示意图

除钴过程依据添加催化剂种类的不同又可以分为砷盐除钴和铈盐除钴两种。考虑到前者在一定的操作环境下会生成剧毒的砷化氢气体,因此我国绝大多数锌冶炼厂均采用铈盐净化工艺。铈与钴形成金属间化合物,从而提高了锌粉置换除钴的热力学

推动力。当向反应器加入锌粉后,铈的水溶物 HSbO_2 与 Sb_2O_3 将会被置换成金属铈,并与析出的钴形成金属间化合物 CoSb ,实现钴离子的去除,其反应式为:



1.2 总体框架

以某大型锌冶炼厂的铋盐净化除钴工序为研究对象展开了基于电位控制的除钴生产实践。该冶炼厂的净化工序分为三段:一段除铜、二段除钴、三段除镉。一段工序流出的除铜后液作为二段工序的入口。二段净化共有四个净化槽,一段除铜后液将从4#槽开始依次流经整个二段工序。在实际生产中,4个净化槽通常只会使用3个,一般是4#-2#-1#或者3#-2#-1#的组合。使用这样的生产工艺是为了延长设备的使用寿命,保证生产安全。以使用4-2-1净化槽为例,除铜后液首先流入4#槽,此时钴离子浓度处于最大值,需要加入大量锌粉、铋盐和硫酸铜的混合液加以去除。

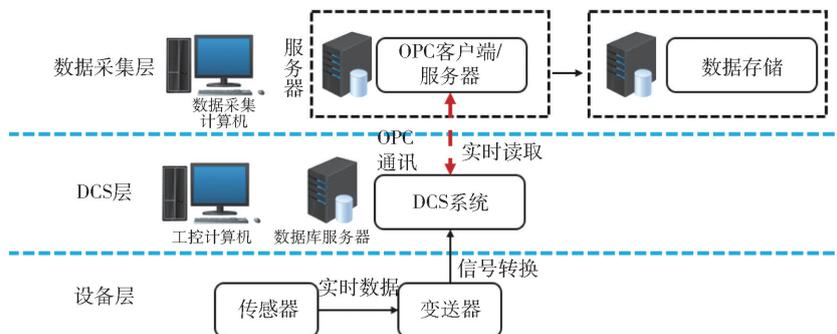


图2 铋盐除钴过程电位检测系统设计思路

电位检测系统安装俯视图如图3所示,包括5个电位计、两个多通道变送器以及若干连接电缆。考虑到4#反应器承担了主要的除钴反应,故在4#反应器出口的溜槽中额外增加一个电位计。因而4#反应器内、4#出口溜槽内以及3#反应器内的电位计共用1个变送器;2#反应器内以及1#反应器内的电位计共用1个变送器。变送器设置在连线电位计对应的反应器中间靠墙的位置,即分别设置在4#、3#以及2#、1#反应器的中间。系统的详细安装与维护将在本文第二章节中介绍。

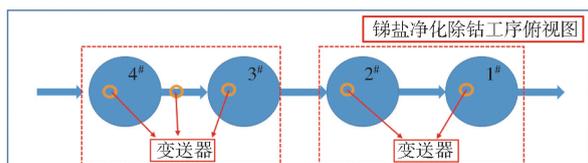


图3 电位计安装俯视图

由于铋盐净化过程生产机理复杂以及在线检测设备的限制,关键杂质离子浓度缺乏在线检测,导致现场控制常常出现不及时和不正确的问题。氧化还原电位可以通过氧化还原电位计实现实时在线检测,进而实现对反应器内各个氧化还原反应进行程度的感知。因此,结合实际生产现场的控制需求以及生产过程特点,开发了一种铋盐除钴过程电位检测系统,主要的设计思路如图2所示。所开发的铋盐除钴电位检测系统主要包括三层:数据采集层、DCS层以及设备层。电位计通过电缆与变送器连接,将采集的实时数据送入变送器;变送器将电位计送来的实时数据转换为4~20 mA的标准电流信号送入DCS系统中;为进一步分析电位数据特征及其与系统运行状态的关系,又构建了数据采集层收集数据信息并用于后续分析。

2 电位检测系统的开发与现场部署

2.1 电位计探头的保护

净化过程主要是通过添加锌粉使其与溶液中含有的杂质离子发生置换反应实现溶液的净化。考虑到锌粉的加入量较大,同时其具有较强的附着性,在电位计系统运行的过程中会有一定量的锌粉附着在电位计探头的表面使得电位检测失真,此时需要及时对探头进行清理。为尽可能延长电位计的单次使用时间,降低清理频率,设计了一种电位计保护装置,具体如图4所示。

这种保护装置可以尽可能地隔绝锌粉与电位计探头的直接接触,同时尽可能使得溶液能够充分地接触。实践证明,使用该保护装置后可以有效延长电位计的使用寿命。

2.2 现场布线安装

现场的布线安装主要包括两个部分:



图 4 电位计保护装置

(1) 电位计与变送器的连接

电位计通过检测得到的数值通过特定的模拟信号传输至变送器,通过变送器将其转化为 4 ~ 20 mA 的标准电流信号传输至计算机或 DCS 系统。电位计与变送器的连接主要使用四芯电缆实现。

(2) 变送器与 DCS 系统的连接

生产现场普遍使用 DCS 系统实现对整个过程的自动控制,变送器输出的 4 ~ 20 mA 的标准电流信号通过电缆传输线传送至 DCS 系统,通过设置电位计检测的上下限值,系统可将其再次还原为电位检测值。变送器与 DCS 系统的连接一般通过双芯电缆即可实现。同时,为保证现场控制方便以及生产过程的安全性,需要对安装在生产现场的变送器进行保护,主要包括外壳保护以及电源安全保护,如图 5 所示。



图 5 变送器保护装置

3 应用效果

本文开发的电位检测系统在云南某冶炼厂实际运行,采集一段时间的数据进行对比分析。受到入口条件和操作参数变化的影响,反应器内的氧化还原电位会随之发生变化,在约 4 天内的变化曲线如

图 6 所示。

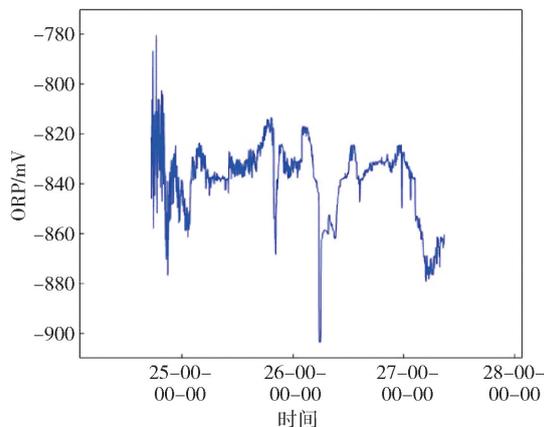


图 6 氧化还原电位变化趋势

氧化还原电位可以在一定的程度上反映入口条件的变化,由氧化还原电位可推断出口杂质离子浓度的变化进而提前对过程进行干预操作,以保证最终产品质量。

(1) 氧化还原电位对入口条件变化的反应

通过分析实际生产数据发现,氧化还原电位能够及时反应入口条件的变化。如图 7 所示,在入口杂质离子浓度基本维持不变的情况下,入口流量的大幅波动(即入口钴离子总量的大幅变动),将导致反应器内的氧化还原电位大幅变化(入口杂质离子增加,电位变正;入口杂质离子减少,电位变负)。

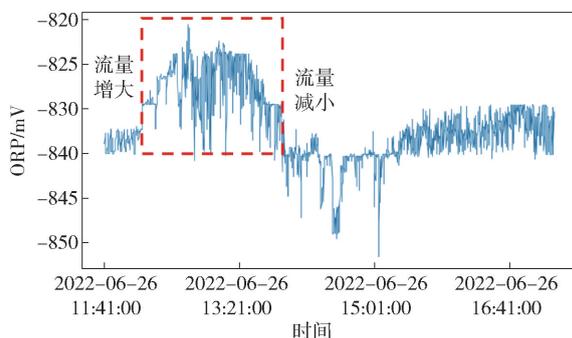


图 7 入口条件变化对氧化还原电位的影响

(2) 氧化还原电位与出口杂质离子浓度的关系

在图 8 中,氧化还原电位与钴离子浓度间的关系进行了对应标注,当氧化还原电位处在较高的状态时,出口的钴离子浓度检测值也相对较高;当氧化还原电位处在较低的状态时,出口的钴离子浓度检测值也相对较低。

上述结果显示电位系统可以稳定安全地长时间运行,同时电位可以有效地反应过程的反应状态并

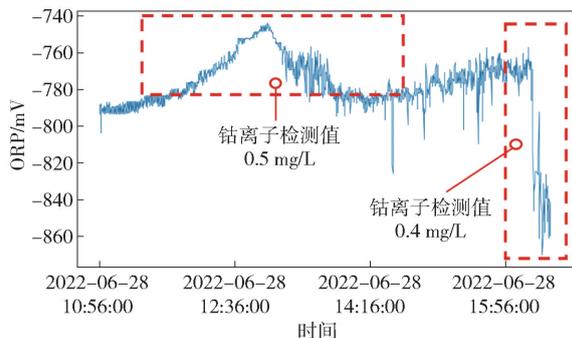


图8 氧化还原电位与出口杂质离子浓度的关系

指导现场操作人员及时准确地操控生产过程,保障其稳定高效运行。

4 结论

针对铋盐除钴过程反应状态难以及时获取,进而影响现场控制精度的问题,本文开发了一种铋盐除钴过程电位检测系统并应用于生产现场。应用实践表明,所开发的电位检测系统能在现场长期稳定运行,并为现场控制提供关键信息。

[参考文献]

- [1] 阳春华,张凤雪,朱红求,等. 一种基于氧化还原电位的湿法冶金净化过程控制周期计算方法[P]. 湖南省: CN105543477B, 2017-05-31.
- [2] Tomoyuki Kuroki, Hidekatsu Fujishima, Keiichi Otsuka, Tomohiro Ito, Masaaki Okubo, Toshiaki Yamamoto, Keiichiro Yoshida. Continuous operation of commercial-scale plasma-chemical aftertreatment system of smoke tube boiler emission with oxidation reduction potential and pH control[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(19).
- [3] B. Sun, W. H. Gui, T. B. Wu, Y. L. Wang, C. H. Yang. An integrated prediction model of cobalt ion concentration based on oxidation-reduction potential[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140.
- [4] Max Weißbach, Jörg E. Drewes, Konrad Koch. Application of the oxidation reduction potential (ORP) for process control and monitoring nitrite in a Coupled Aerobic-anoxic Nitrous Decomposition Operation (CANDO)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343.
- [5] 王敏学. 氧化还原电位计在湿法冶炼中的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2003(S1): 65-68.

Development and Application of Potential Detection System for Cobalt Removal Process with Antimony Salts

ZHANG Yun-hui, SUN Bei, QIANG Zhen-hua, ZHANG Xu-long

Abstract: The purification process is a key step in zinc hydrometallurgy, and obtaining the reaction state of the process in a timely and accurate manner is the basis for realizing the optimal operation of the process. Oxidation-reduction potential (ORP) is an important parameter to characterize the degree of oxidation-reduction reaction inside the reactor, which has been used in various industrial processes. In this paper, a set of potential detection system was developed for the cobalt removal process with antimony salts, and a potentiometer protection device was designed for the problem of zinc powder adhesion. The practical application shows that the antimony salt cobalt removal potential detection system developed in this paper can run stably for a long time on site and provide guidance for production.

Key words: Cobalt removal process with antimony salts; Oxidation-reduction potential (ORP); Potentiometer protection device

