湿法炼锌溶液深度除钴试验研究

杨　瑗，姚应雄，陈先友，谭荣华，高占勋
（云锡文山锌铟冶炼有限公司，云南 文山　663701）

［摘　要］　云锡文山锌铟冶炼有限公司为降低净化工序锌粉单耗，提升新液质量，对一段净化后液开展了锑盐法深度除钴试验，并对试验结果进行了分析。试验得到的较优工艺参数为：搅拌转速 400 r/min，温度 85 ~ 90 ℃，锑钴比 0.2 ~ 0.25，锌粉 2.5 ~ 3.0 g/L，酸化 pH 值 4.5，反应时间 2 ~ 2.5 h。在此深度除钴条件下，可将溶液中 Co 含量除至 0.4 mg/L 以下，提高了新液质量，为锌电积创造了良好条件。同时，二段净化的良好工艺控制保证了较低的锌粉单耗，对稳定生产和降本增效具有重要指导作用。

［关键词］　湿法炼锌；深度除钴；一段净化后液；锑钴比；锌粉单耗；新液质量；Co 含量
［中图分类号］　TF813；TF803.2+5　［文献标志码］　B　［文章编号］　1672-6103(2021)05-0049-05
DOI：10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.010

目前，湿法炼锌工艺已成为锌冶炼主流工艺，占据锌冶炼的 90% 以上，主体工艺流程为：锌精矿沸腾焙烧→中性浸出→溶液净化→锌电积→铸锭[1]。中性浸出时，Fe、As、Sb 等杂质大部分可通过中和水解沉淀，但溶液中仍存在对锌电积有害的 Cu、Cd、Co、Ni 等杂质元素，必须在电积前对中性浸出液进行净化除杂。其中，溶液净化是湿法炼锌工艺的关键环节，溶液净化效果的好坏关系到锌电积过程的顺利与否和锌锭的品质。

溶液净化方法主要有锑盐净化法、β-萘酚净化法、黄药净化法、砷盐净化法、合金锌粉法等[2]，云锡文山锌铟冶炼有限公司结合自身工艺特点和溶液性质，采用锑盐净化法：一段添加锌粉去除 Cu、Cd；二段添加锌粉和锑盐去除 Co；三段添加少量锌粉去除余量 Cd。根据杂质金属活动顺序，杂质 Co 是最难除去的杂质，需添加锑盐作为催化剂，且消耗大量锌粉方能除去。若将新液 Co 含量控制在低限值，其他杂质元素含量也往往处于较低水平（新液杂质元素越低，越有利于锌电积生产），故二段净化直接关系到新液质量和锌粉单耗，在生产中既是控制关键点也是控制难点，除钴锌粉占总锌粉耗量的 65% 以上，故二段是降低锌粉单耗的关键点。因此，开展湿法炼锌溶液深度净化除 Co 试验研究对提高产品质量和降低生产成本具有重要意义。

［收稿日期］2021-02-21　［修订日期］2021-03-28
［录用日期］2021-03-30　［出版日期］2021-10-28
［作者简介］杨瑗（1992—），男，本科，助理工程师，从事湿法炼锌方面的工作。
［基金项目］国家重点研发计划项目（2018YFC1900402）
［引用格式］杨瑗，姚应雄，陈先友，等. 湿法炼锌溶液深度除钴试验研究[J]. 中国有色冶金，2021，50(5)：49 - 53.

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验原料为一段净化后液，其主要化学成分如表 1 所示。

表 1　一段净化后液成分　　mg/L

成分	Zn*	Cu	Cd	Co	As	Fe	Ge
含量	136	2	15	13	0.6	<10	0.06

注：* 单位为 g/L

1.2　试验仪器及辅料

仪器：电动搅拌器、恒温水浴锅、电子称、烧杯、量筒、移液管、pH 试纸、水银温度计。

辅料：锌粉为金属锌粉（金属 Zn > 99.5%）、锑盐为酒石酸锑钾（医药级）。

1.3　试验方法

取 3 L 一段净化后液倒入 5 L 烧杯中，利用水浴锅进行加热，当温度达到试验要求时开启搅拌，先加入锌粉再添加锑盐（锑盐浓度 2 g/L）。试验结束

后,将矿浆进行抽滤,滤液送样分析 Co 含量。

2 试验结果与分析

2.1 温度对除钴效果的影响

控制试验条件:搅拌转速 400 r/min,溶液酸化 pH 值 4.5 ~ 4.8,锌粉用量 3 g/L,锑钴比 0.25,反应时间 2.5 h。在 70 ~ 100 ℃范围内考察温度对除钴效果的影响,试验结果见图 1。

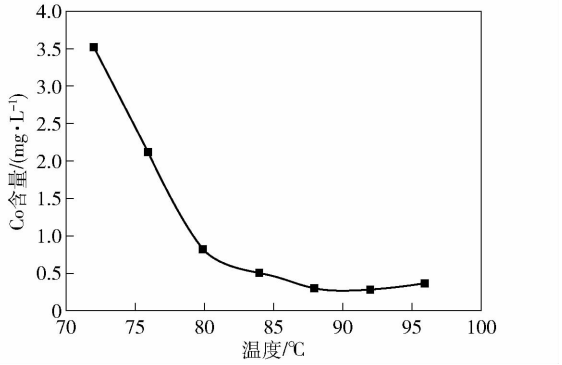

图 1 温度对除 Co 效果的影响

图 1 表明,温度对净化除钴效果有非常明显的影响。温度低于 75 ℃时,除钴效率仅为 60% ~ 80%,除钴效果不理想[3];温度 75 ~ 85 ℃时,反应不彻底,溶液含 Co 仍在 0.5 mg/L 左右,未能达到新液质量要求;温度 85 ~ 90 ℃时,除钴后液含 Co 介于 0.2 ~ 0.4 mg/L。温度高于 92 ℃时,Co 含量有升高趋势,说明已沉积的钴存在复溶现象,这是因为氢的超电势随温度的升高而降低,钴的阳极极化能力下降[4]。所以,温度过高,不仅使氢气析出增多,锌粉消耗增加,而且会导致钴复溶[5]。因此,在实际生产中,控制 85 ~ 90 ℃的反应温度可获得理想的除钴效果。

2.2 反应时间对除钴效果的影响

控制试验条件:搅拌转速 400 r/min,溶液酸化 pH 值 4.5 ~ 4.8,锌粉用量 3 g/L,锑钴比 0.25,反应温度 88 ℃。在反应时间 1 ~ 4 h 内考察时间对除钴效果的影响,试验结果见图 2。

图 2 表明,随着反应时间的延长,溶液 Co 含量呈降低趋势。在反应达到 2 h 以前,溶液中 Co 含量降低幅度明显;当反应至 2 ~ 2.5 h 时,Co 含量达到 0.4 mg/L 以下;当反应至 3 h 以上时,溶液中 Co 含量有升高趋势,说明 Co 有复溶现象。因此,在生产中控制反应时间为 2 ~ 2.5 h。在生产中,配置有四个反应槽和一个压滤中间槽,开机流量一般控制在 180 ~ 190 m^3/h,当开机流量发生明显变化时,可通过增减反应槽数量或调控压滤中间槽液位来保证合理的反应时间,从而获得理想的除钴效果。

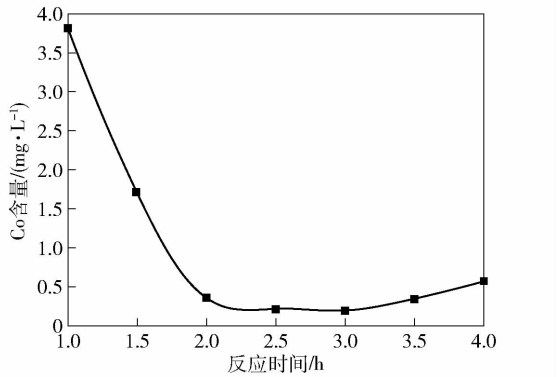

图 2 反应时间对除 Co 效果的影响

2.3 锌粉对除钴效果的影响

控制试验条件:搅拌转速 400 r/min,溶液酸化 pH 值 4.5 ~ 4.8,反应时间 2.5 h,锑钴比 0.25,反应温度 88 ℃。在锌粉用量 1.5 ~ 4.5 g/L 范围内考察锌粉用量对除钴效果的影响,试验结果见图 3;在粒度 -60 +150 目范围内考察锌粉粒度对除钴效果的影响,试验结果见图 4。

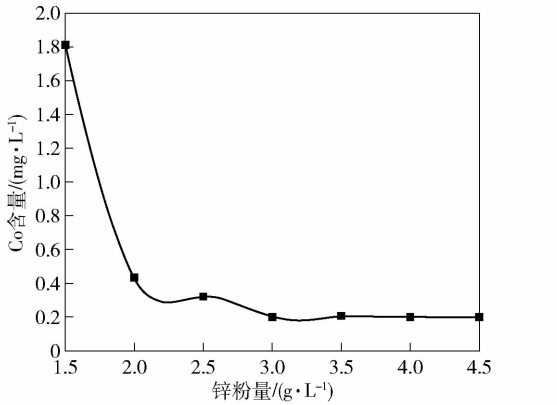

图 3 锌粉用量对除 Co 效果的影响

图 3 表明,随着锌粉用量的增加,溶液 Co 含量显著降低,当锌粉用量增加至 2 g/L 后,Co 含量降低幅度变缓,此时,Co 含量在 0.4 ~ 0.6 mg/L 之间,当锌粉用量增至 2.5 ~ 2.8 g/L 时,可将溶液 Co 含量降低至 0.4 mg/L 以下,继续增加锌粉用量,Co 含量无明显变化,说明此时溶液 Co 含量达到低限值,已很难继续降低,若继续增加锌粉,意义不大,反而增

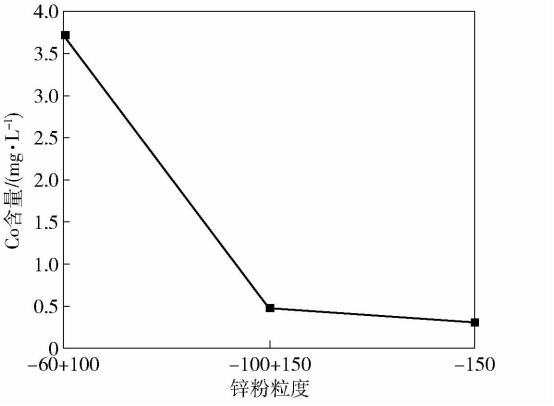

图 4　锌粉粒度对除 Co 效果的影响

加生产成本。因此，生产中为保证新液质量，锌粉加入量应控制在 2.5 ~ 3.0 g/L 之间。

图 4 表明，使用 −60 +100 目①锌粉，除钴率仅有 70% 左右，锌粉利用率较低；使用 −100 +150 目②锌粉，除钴后液含 Co 在 0.4 ~ 0.5 mg/L，但锌粉耗量较大，在 3.5 g/L 左右；使用 −150 目锌粉除钴后液在 0.2 ~ 0.4 mg/L，除钴效果较好，且锌粉用量在 2.5 ~ 3.0 g/L，反应速率快，锌粉利用率高。结合生产实际，二段净化使用 −150 目锌粉可获得理想的除钴效果和较低的锌粉单耗，同时也可获得较好的压滤性能。本文中试验及相关表述如果没有特别说明，所用锌粉均为 −150 目。

2.4　锑盐对除钴效果的影响

控制试验条件：搅拌转速 400 r/min，溶液酸化 pH 值 4.5 ~ 4.8，锌粉用量 3 g/L，反应温度 88 ℃。反应时间 2.5 h。在锑钴比 0.1 ~ 0.4 范围内考察锑盐对除钴效果的影响，试验结果见图 5。

锑盐净化除 Co 机理的共识就是电化学，在 Zn − Sb 微电池作用下锑与钴形成金属间化合物[7]。从动力学上看，锑盐除钴过程可看作是电化学腐蚀过程，其电池反应式见式(1)[8]。

$$Zn|Zn^{2+}|Co^{2+}|Co(Sb)| \qquad (1)$$

锑盐除钴主要反应过程可描述如下。

1) Co^{2+} 向锌粉表面传输，此过程为液相中的传质过程。

2) Co^{2+} 在锌粉表面吸附，此过程为表面转化过程。

3) 电化学过程，包括两个反应。阳极反应：$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$；阴极反应：$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$。

4) 生成 CoSb 化合物脱附，此过程为表面转化过程。

5) Zn^{2+} 从电极表面向溶液扩散，此过程为液相中的传质过程。

图 5 表明，当锑钴比 < 0.1 时，不能形成足够数量的 Zn − Sb 微电池，进而不能提供足够的电子供 Co^{2+} 析出，也就达不到良好的除钴效果，此时 Co 含量在 0.8 ~ 0.9 mg/L；当锑钴比由 0.1 升至 0.2 时，溶液 Co 含量快速降低，由 0.8 mg/L 降至 0.4 mg/L；锑钴比由 0.2 ~ 0.25 时，溶液 Co 含量降至 0.2 ~ 0.4 mg/L，达到新液质量要求；当锑钴比升至 0.3 时，溶液有轻微上升趋势，说明锑盐过量，锌粉表面的 Zn − Sb 微电池数目相应增多，锌的溶解速度加快，一旦锌粉溶解完毕，Sb − Co 即组成微电池而导致钴的返溶[9]，此外，溶液中过量的锑还会对后续的锌电解液电积带来“烧板”的危害。综上，锑钴比应控制在 0.2 ~ 0.25 为宜，不仅能深度除钴，而且可获得较低的锌粉单耗。

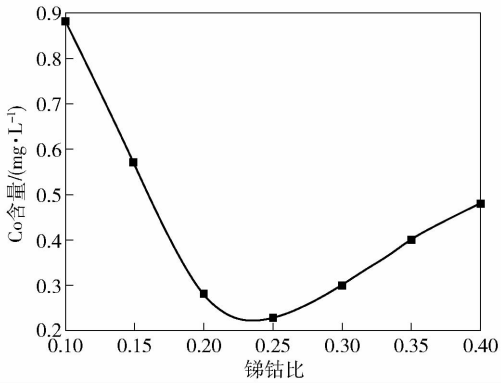

图 5　锑盐用量对除 Co 效果的影响

2.5　pH 对除钴效果的影响

控制试验条件：搅拌转速 400 r/min，锑钴比 0.25，锌粉用量 3 g/L，反应温度 88 ℃，反应时间 2.5 h。在 pH 值 1.5 ~ 5.0 范围内考察一段后液 pH 值对除钴效果的影响，试验结果见图 6。

图 6 表明，对一段后液进行酸化，对除钴效果无明显影响[10]，溶液 Co 含量均在要求范围内，但对锌粉用量有明显影响。溶液酸化 pH 值为 2.0 ~ 4.5 时，锌粉用量随着酸化 pH 值的降低而升高，由 2.5 g/L 升至 4.5 g/L；溶液酸化 pH 值为 4.5 时，锌

① 60 目 = 0.221 mm；100 目 = 0.14 mm。

② 150 目 = 0.104 mm。

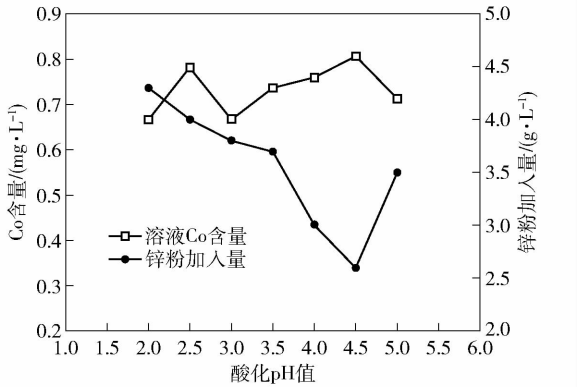

图 6　酸化 pH 值对除 Co 效果的影响

粉用量为 2.5 g/L;溶液酸化 pH 值为 5.0 时,锌粉用量升至 3.5 g/L。在溶液净化过程中,溶液 pH 值过高,锌离子易水解生成碱式硫酸锌或氢氧化锌包裹在锌粉表面,影响净化反应。因此,适当的酸化有利于增加锌粉活性,从而增加锌粉利用率,但过量的酸化会使锌粉和酸根离子发生反应,从而增加锌粉消耗,因此,酸化 pH 值选择 4.5 较为适宜。

3　综合验证试验

根据单因素条件试验结果,锑盐法深度除钴的较优条件为:温度 85 ~ 90 ℃、锑钴比 0.2 ~ 0.25、锌粉 2.5 ~ 3.0 g/L、酸化 pH 值 4.5。在此条件下,开展了 5 组综合验证试验。试验结果如表 2 所示。

表 2　综合验证试验条件及结果

试验编号	试验条件				净化后液成分/mg·L⁻¹		
	温度/℃	锑钴比	锌粉/g/L	酸化 pH 值	Co	Ge	Cd
试验 1	86	0.20	2.5	4.5	0.32	0.032	0.35
试验 2	87	0.22	2.6	4.5	0.38	0.027	0.42
试验 3	88	0.23	2.7	4.5	0.26	0.038	0.37
试验 4	89	0.24	2.8	4.5	0.30	0.025	0.33
试验 5	90	0.25	3.0	4.5	0.24	0.030	0.45

试验表明,结果重现性较好,净化后液主要杂质元素 Co 含量低于 0.4 mg/L,Ge 含量低于 0.04 mg/L,Cd 含量低于 0.5 mg/L,新液质量优于内控标准,满足生产需求。经生产实践,三段净化整体吨锌锌粉单耗低于 50 kg/t,对湿法炼锌降低生产成本具有重要作用。

4　结论

云锡文山锌铟冶炼有限公司为降低净化工序锌粉单耗,提升新液质量,对一段净化后液开展了锑盐法深度除钴试验研究,试验得到的较优工艺参数为:搅拌转速 400 r/min,温度 85 ~ 90 ℃,锑钴比 0.2 ~ 0.25,锌粉 2.5 ~ 3.0 g/L,酸化 pH 值 4.5,反应时间 2 ~ 2.5 h。在此深度除钴条件下,可将溶液中 Co 含量除至 0.4 mg/L 以下,提高了新液质量,为锌电积创造了良好条件。同时,二段净化的良好工艺控制保证了较低的锌粉单耗,对稳定生产和降本增效具有重要指导作用。

［参考文献］

［1］ 梁力群. 我厂锌电积大面积锑“烧板”及扭转[J]. 有色金属(冶炼部分), 1997(6): 17 - 19.

［2］ 张林. 株冶三段逆锑连续净化试生产之我见[J]. 株冶科技, 1997, 25(4): 7 - 20.

［3］ 程湘华. 锑盐净化除钴生产实践[C]//全国重冶新技术新工艺成果交流大会文集. 2014: 166 - 171.

［4］ 陈世愔. 硫酸锌溶液净化除钴理论的分析和工艺进展[J]. 上海有色金属, 1996, 17(4): 161 - 168.

［5］ 郭天立. 硫酸锌溶液逆锑净化实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 1995(6): 22 - 24.

［6］ 刘懿. 株冶十万吨电锌溶液除杂试验研究[J]. 株冶科技, 1999, 27(2): 8 - 12.

［7］ 张家国, 王辉. 试论我厂硫酸锌溶液的锑盐净化[J]. 株冶科技, 1992, 20(1): 32 - 41.

［8］ 张强, 李伟强, 金山, 等. 两段高温除钴三段深度净化工艺的改进与实施[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017 (11): 14 - 17, 53.

［9］ 马杨辉, 杨雄魁. 湿法炼锌锑盐锌粉除钴的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2005, 34(1): 23 - 24.

［10］ 张登凯, 张伟, 周科华. 锑盐正向净化工艺在 3.2 m^2 大极板锌电解中的应用[J]. 有色金属工程, 2014(2): 45 - 48.

Test research on advanced cobalt removal from the solution produced in zinc hydrometallurgy

YANG Yuan, YAO Ying-xiong, CHEN Xian-you, TAN Rong-hua, GAO Zhan-xun

Abstract: In order to reduce the unit consumption of zinc powder in the purification process and improve the quality of electrowinning feed, Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co. Ltd. conducted a test on Co removal from the primary purified solution by using antimony trioxide method, and analyzed the test results. In the test, better process parameters obtained are: agitation speed of 400 r/min, temperature of 85 ~ 90 ℃, Sb-Co ratio of 0.2 ~ 0.25, zinc powder of 2.5 ~ 3.0 g/L, pH value of 4.5 and reaction lasting 2 ~ 2.5 h. Under such conditions, the Co content in the solution can be reduced to below 0.4 mg/L and the quality of electrowinning feed is improved, creating a good condition for the downstream process. Meanwhile, the good process control in the secondary purification has guaranteed a lower unit consumption of zinc powder and played a positive guiding role in stabilizing production, reducing cost and increasing efficiency.

Key words: zinc hydrometallurgy, advanced cobalt removal, primary purified solution, Sb-Co ratio, unit consumption of zinc powder, quality of electrowinning feed, Co content

（上接第 48 页）

oxygen-enriched air roasting technology can be fully released, and the specific capacity of fluidized-bed roaster can be increased to 8.03 t/m^2·d; the quality of roasted ore can be improved effectively and the sulfur content of roasting dust can be lowered to 3.5%; the energy consumption per ton of zinc is greatly reduced the unit consumption of compressed air, electricity and high concentration oxygen are 194.0 Nm^3/t, 135.80 kWh/t and 81 Nm^3/t respectively. In conclusion, the application of oxygen-enriched air roasting technology with 109 m^2 roaster can obtain better economic benefits. It also improves the utilization rate of facilities of roasting system and sulfuric acid system, reduces the volume of blast, and effectively prevents fugitive dust, improving the production environment on site.

Key words: zinc concentrate; oxygen-enriched air roasting; 109 m^2 fluidized-bed roaster; specific capacity; roasted ore quality; energy consumption per ton of zinc; sulfur content of roasting dust; production environment

紫金矿业佩吉铜金矿正式投产

贝尔格莱德时间 10 月 22 日，紫金矿业旗下又一座世界级矿山项目——塞尔维亚丘卡卢·佩吉铜金矿正式投产。

紫金矿业董事长陈景河表示，佩吉项目的投产对紫金具有重要战略意义，对紫金矿业今明两年铜金产量和利润将有重大贡献。更为重要的是，后续还将启动佩吉项目下部矿带的规模开发，其影响将更加巨大。

佩吉铜金矿上部矿带采选项目设计年处理矿石 330 万 t，首采矿段为超高品位矿体，预计 2021 年生产精矿含铜 5 万 t、含金 3 t。

紫金矿业于 2018 年、2019 年分别收购佩吉铜金矿上部和下部矿带，持有该项目 100% 权益。2019 年初紫金团队进驻，历经两年半左右完成了上部矿带采选工程建设任务，于 2021 年 6 月进入试生产阶段，在短时间内达到验收条件，实现了项目建设向生产运营的顺利过渡。

（资料来源：中国有色金属报）