

湿法炼锌铋盐净化工艺锌粉单耗控制措施

陈先友,姚应雄,朱北平,陶家荣,杨 瑗,谭荣华

(云锡文山锌铜冶炼有限公司,云南 文山 663701)

[摘要] 云锡文山锌铜冶炼有限公司湿法炼锌工艺采用铋盐净化法净化中上清液,该工艺中,锌粉单耗是最为重要的经济技术指标,每增加1 t 锌粉消耗,增加的成本约为6 000元。目前,国内生产吨锌粉单耗普遍为50~60 kg/t,该公司通过采取控制中上清液质量及供应、溶液pH值、反应温度、反应时间、铋盐加入量、锌粉粒度,及精细化操作等措施,将锌粉单耗由60 kg/t左右降至48 kg/t左右,节约生产成本达700多万元,而且新液一次合格率、新液质量等指标明显提升,经济效益显著,其经验可为湿法炼锌企业提供一定的借鉴。

[关键词] 湿法炼锌;净化工艺;铋盐净化法;锌粉单耗;控制措施

[中图分类号] TF813;TF803.2 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)01-0019-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.004

0 引言

湿法炼锌中性浸出时,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等其他杂质元素,必须在电积前对中性浸出液进行净化。

作为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^[1-2]。

溶液净化方法主要有铋盐净化法、 β -萘酚净化法、黄药净化法、砷盐净化法、合金锌粉法等^[3],云锡文山锌铜冶炼有限公司(以下简称“公司”)结合自身工艺特点和溶液性质,采用铋盐净化法,用锌粉置换除去中上清液中的Cu、Cd、Co、Ni等金属杂质。该工艺中,锌粉单耗是最为重要的经济技术指标,是生产成本的直接体现,按照公司湿法炼锌工艺计算,每增加消耗1 t 锌粉增加的成本为6 000元左右。目前,国内生产吨锌粉单耗普遍为50~60 kg/t,有的企业甚至达到70 kg/t,10万吨级产能企业每年由此产生的成本达3 000多万元,因此,降低锌粉单

耗是各湿法炼锌企业降本增效的重要手段。公司为了降低锌粉单耗,通过大量试验研究和生产实践总结,不断优化各工艺参数,从细节入手,控制关键过程,实现精细化操作,终将锌粉单耗由60 kg/t左右降至48 kg/t左右,降幅达20%。本文将对公司的工艺优化和精细化操作进行详细阐述,以为同类企业提供参考。

1 湿法炼锌净化工艺流程

公司采用三段净化工艺,一段添加锌粉除Cu、Cd,二段添加锌粉和铋盐除Co、Ni,三段添加少量锌粉除余量Cd,最终为电积过程提供合格的新液。工艺流程如图1所示。

2 铋盐净化原理

铋盐净化法,即利用金属电位差原理,用较负电性的锌粉置换除去中上清液中较正电性的Cu、Cd、Co、Ni等杂质金属。

从热力学计算可知,用锌粉置换除Co、Ni是可行的,且能除至很低的程度。但实践中,单纯用锌粉置换除Co、Ni却是很困难的,这是由于Co、Ni属于过渡族元素,其在置换析出时具有较大的超电压,使其析出电位变得更负,与金属锌的析出电位差变小。为降低电位差,通常采取提高温度或者添加某些较正电性的金属(铋盐、砷盐、铅盐等)以降低Co、Ni

[作者简介] 陈先友(1990—),男,云南会泽人,本科,工程师,从事湿法炼锌生产管理方面的工作。

[收稿日期] 2020-07-02

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1900402)

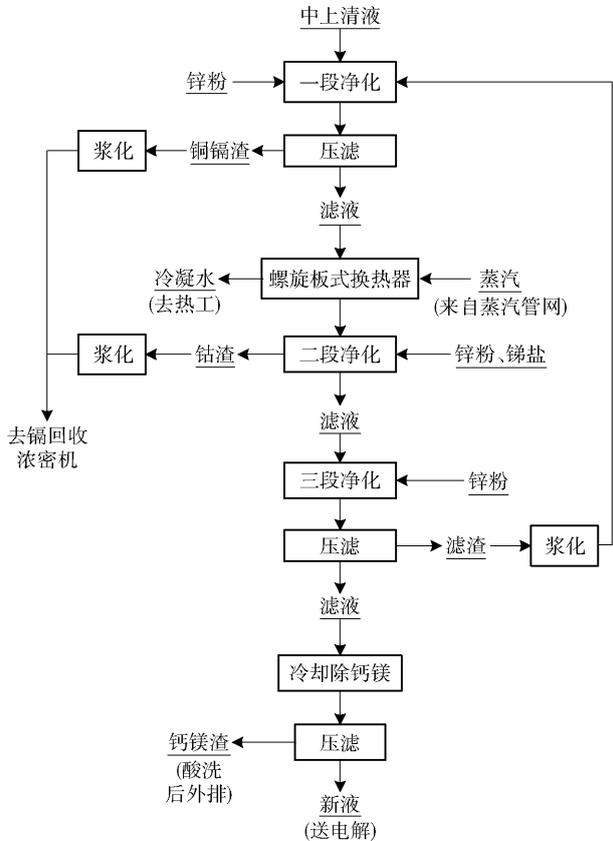


图1 湿法炼锌净化工艺流程

超电压,从而使反应能顺利进行。

锡盐除钴法具有效果好、成本低、污染小的特点,被各湿法炼锌厂广泛采用^[8]。从动力学上看,锡盐除钴过程可看作是一个电化学腐蚀过程,其电池反应见式(1)。



锡盐除钴电化学反应主要包括以下几个过程^[9]。

1) Co^{2+} 向锌粉表面传输,这一过程属于液相中的传质过程。

2) Co^{2+} 在锌粉表面吸附,这一过程属于表面转化过程。

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

4) 生成 CoSb 化合物脱附,这一过程属于表面转化过程。

5) Zn^{2+} 从电极表面向溶液扩散,这一过程属于液相中的传质过程。

3 锌粉单耗控制

3.1 原料

净化用原料来自浸出工序的中上清液,中上清液的质量对降低锌粉单耗也极为重要,需要从以下几个方面进行控制。

1) 控制适宜的中上清液锌浓度。含锌较低,溶液流量大,增加锌粉消耗;含锌较高,溶液黏度大,降低锌粉反应效率和利用率,且管道容易结晶堵塞,严重影响生产。根据生产实践经验,中上清液含锌控制在 $140 \sim 150 \text{ g/L}$ 为宜。

2) 保证中上清液稳定供应。根据产能需求稳定均匀供应中上清液对净化生产和降低锌粉单耗非常重要,若中上清流量频繁波动,净化工序需频繁调整工艺参数,整个体系容易失调,造成溶液质量不合格,则需加入锌粉或者停机调整,势必增加锌粉消耗和影响生产。

3) 保证中上清液良好澄清度。若中性浸出矿浆絮凝沉降效果不佳,则中上清液中含有较多氢氧化铁胶体悬浮物,净化反应过程中悬浮物将会包裹锌粉,降低锌粉利用率,增加锌粉消耗,导致压滤困难,也可能导致新液铁超标。

3.2 工艺条件

3.2.1 溶液 pH 值

锌粉置换除杂的同时会发生氢的置换反应,导致溶液 pH 升高,在较高的 pH 值下,锌离子将水解生成氢氧化锌或者生成碱式硫酸锌包裹锌粉^[4],影响反应效率和压滤效果。因此,公司分别在一段、二段进口和压滤中间槽加入废酸,将 pH 值调至 $4.0 \sim 4.5$,这样有利于铜、镉、钴离子穿透扩散层与锌粉接触,从而提高除杂率,降低锌粉消耗,同时改善压滤性能,缩短压滤时间,避免杂质复溶。

3.2.2 反应温度

温度是溶液净化的关键因素。温度越高,反应速率越快,净化效果越好,但极易造成复溶^[6];温度过低,反应几乎不进行,尤其在二段除钴工序体现较为明显。

从热力学角度分析,一段除铜、镉时,温度在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上即可达到要求^[5]。但生产实践表明,一段温度控制在 $70 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$,溶液镉含量可由 $500 \sim 600 \text{ mg/L}$ 除至小于 150 mg/L ,不仅可避免铜、镉复溶,还能保证 $15\% \sim 20\%$ 的钴去除率,这为二段除钴降低了压

力,而且对降低锌粉单耗具有重要作用。

试验研究表明:在锌粉、铋盐、反应时间同等工艺条件下,当二段温度低于45℃时,除钴反应几乎不进行;当温度达到75℃时,即使增加锌粉耗量和延长反应时间,也只能将钴除至1 mg/L左右^[6]。但生产实践表明,控制二段反应温度在83~87℃时,可将钴除至0.5 mg/L以下,获得理想的除钴效果。若一段后液钴含量在10 mg/L以上,当二段温度达90℃以上时,若反应时间超过2.5 h,则出现复溶现象^[7]。

二段后液基本上能达到新液质量要求,镉含量偶尔会超标(1 mg/L左右),因此三段仅需加入少量锌粉低温扫镉即可。二段后液温度一般在70℃左右,可以满足三段生产需求。

3.2.3 反应时间

公司一段净化工序配置有3个反应槽和1个压滤中间槽;二段配置有4个反应槽和1个压滤中间槽;三段配置有2个反应槽和1个压滤中间槽,每槽有效体积均为108 m³。生产中控制一段反应时间1.5~2 h,二段反应时间2~2.5 h,三段反应时间1~1.5 h。其中二段反应时间是控制的重点,Co、Ni较为难除,因此需要的反应时间相对较长,若二段反应时间低于2 h,Co、Ni去除不彻底,若反应时间超过2.5 h,Co、Ni将出现复溶现象。

锌粉通过给料机加入到溜槽内与溶液混合后再进入反应槽,因二段1[#]槽锌粉加入量较大,反应槽进液口和导流筒比较容易结垢堵塞,反应槽有效体积减少,在开机流量不变的情况下,反应时间将缩短,不仅影响新液质量,也会大大降低锌粉的利用率,从而增加锌粉耗量,这也是行业存在的一个共性问题,目前无较好的解决办法,唯有周期性停槽清理。为解决二段1[#]反应槽结垢堵塞减少反应时间和增加锌粉消耗问题,公司采取了如下措施。

1)将锌粉加入点由溜槽改为直接加入净化反应槽,且尽可能远离阻力墙,靠近搅拌机,以避免大量锌粉在阻力墙角堆积结垢。

2)将二段1[#]反应槽搅拌机电机功率提高30%,进一步强化搅拌效果。

3)在反应槽导流筒内悬挂插入一pp材质管,利用溶液的流动性使管子不断搅动,可降低结垢速率,同时可使部分净化渣转移至pp管上结垢,定期取出清理即可。此举将二段1[#]槽导流筒清理周期

由原来的20天延长至45天。

4)当二段反应时间不足或较长时,可适当提高或降低中间槽液位(正常控制50%左右),一定程度上延长或减少反应时间,以保证新液质量。

通过采取以上措施,二段1[#]反应槽的清理周期由原来的2个月延长至4个月,不仅明显提高了生产率和新液合格率,锌粉加入量也由原来的600 kg/h降低至460 kg/h,对降低锌粉单耗起到了重要作用。

3.2.4 铋盐加入量

钴是溶液净化过程中最难去除的杂质,往往需要消耗大量的锌粉方可将钴除至合格,公司中上清液含钴约为0.01 g/L,除钴锌粉占总锌粉耗量的55%以上,因此,二段是降低锌粉单耗的关键点。

铋盐作为除钴添加剂,在除钴过程中有着不可替代的作用,铋盐通常选用三氧化二铋或者酒石酸铋钾。铋钴比是生产过程中控制的一个重要参数,公司针对铋盐的种类和铋钴比开展了系列试验研究,试验表明:使用医药级酒石酸铋钾的除钴效果较好,单耗低,生产吨锌平均单耗为0.02 kg/t;铋钴比精准控制在0.06~0.10时,二段采用原来锌粉用量的70%~75%即可达到同样的除钴效果,二段后液钴含量可达到0.3~0.4 mg/L,生产也更加稳定,新液一次合格率达98%以上;当铋钴比小于0.06时,即使增加锌粉耗量和延长反应时间,也很难将钴除至合格;当铋钴比大于0.1时,二段后液钴含量无明显变化,也未出现复溶;当铋钴比大于0.1,且同步增加锌粉耗量,钴可降至0.2~0.3 mg/L,但加入过量的铋盐可能导致溶液铋含量增加,引起电积烧板,且锌粉成本方面也不经济。

3.3 锌粉粒度的控制

公司投产初期,一段、二段、三段净化工序均使用外购电炉锌粉(Zn含量≥95%,金属Zn≥90%、Pb含量为1%~2%,-200目(粒径<0.075 mm)占比100%),因其含铅活性高^[10]、粒度细,使用期间生产平稳,锌粉单耗在50 kg/t左右。改用自产喷吹锌粉(Zn含量≥99.5%、金属Zn≥99.3%;+60目(粒径>0.25 mm)占比约10%,-60目~+100目(0.15 mm<粒径<0.25 mm)占比约30%,-100目占比约60%)后,生产波动较大,二段钴经常超标,且锌粉单耗升高至60 kg/t,尤其二段锌粉耗量严重偏高,二段钴渣含锌高达70%以上,锌粉利用率较

低。对此,公司结合生产经验采取了以下优化措施。

1)调整锌粉喷吹工艺参数,增加细锌粉产量。将锌粉旋振筛-100目筛网更换为-150目筛网,并按照+60目、-60目~+150目、-150目进行分级筛分,+60目占比约8%,-60目~+150目占比约27%,-150目占比约65%。

2)+60目和-60目~+150目锌粉用于一段,-150目锌粉用于二段,-60目~+150目锌粉用于三段。生产表明,粗锌粉有利于一段除铜镉和二段扫镉,细锌粉有利于二段除钴。

3)增加二段1[#]槽(铈盐加入槽)锌粉占比,由原来的50%提高至80%。提高1[#]槽除钴率后,减轻了后续反应槽除钴的压力,获得了较好的除钴梯度,一段后液Co含量约0.008 g/L、1[#]槽Co含量约0.003 g/L、2[#]槽Co含量约0.001 g/L、3[#]槽Co含量约0.0005 g/L、4[#]槽Co含量约0.0002 g/L。生产数据表明,保证1[#]槽60%以上的除钴率有利于生产的稳定运行。

4)优化锌粉加入点和加入方式,将一段、二段锌粉加入点由溜槽改为反应槽,加入方式由自落式更改为旋流式。利用一特殊装置将锌粉以旋流的形式加入1[#]反应槽,锌粉在下落过程中被前液喷淋湿润并快速旋入反应槽液面以下,与溶液混合更加充分,且避免锌粉随抽风管逸出损失;将三段锌粉和活性炭分开加入,即1[#]槽加入锌粉,2[#]槽

加入活性炭,避免活性炭包裹锌粉,提高锌粉利用率。

3.4 精细化操作

为提高溶液一次合格率,避免返液二次处理增加锌粉消耗,对部分操作进行了精细化控制。

1)控制压滤机压力不超过0.65 MPa,达到0.65 MPa时停止压滤,根据情况及时卸渣或更换滤布滤板,避免因压滤时间过长导致复溶。

2)滤布清洗后用废液浸泡10~12 h,滤板定期上洗滤板压滤机用废液清洗,保证滤布网孔、滤板流通道畅通,减少压滤阻力,避免压滤过程中复溶。

3)更换滤布后及时用水冲洗掉入压滤机溜槽内的滤渣,洗液进入浆化槽,若出现跑混现象,需及时调整滤液走向,进入不合格液贮槽,及时检查处理,直至滤液清亮后方可进入一段/二段后液贮槽或循环槽。

4)定期压滤循环槽和沉降槽钙镁底流,对钙镁进行开路,以维持系统钙镁含量较低水平,避免因溶液黏度大而增加锌粉的消耗。

4 采取降低锌粉消耗措施后的生产效果

公司通过对工艺和操作进行不断优化和调整,生产日趋平稳,锌粉单耗、新液一次合格率、新液质量等指标明显转好。净化主要指标对比见表1,新液主要化学成分对比见表2(月平均值)。

表1 工艺优化前后净化主要指标对比

指标	工艺优化前				工艺优化后		
	2019年一季度	2019年二季度	2019年三季度	2019四季度	2020年1月	2020年2月	2020年3月
锌粉单耗/kg/t·Zn	60.64	58.20	57.04	55.45	50.33	48.05	47.62
新液一次合格率/%	96.14	96.45	97.82	98.17	99.30	100	100

表2 工艺优化前后新液主要化学成分对比

日期	元素								
	Zn	Cu	Cd	Co	Ni	As	Sb	Ge	
工艺优化前	2019年3月	135.65	0.00018	0.00081	0.00052	0.00120	0.00011	0.00012	0.000072
	2019年6月	139.40	0.00015	0.00093	0.00043	0.00094	0.00015	0.00008	0.000066
	2019年9月	142.45	0.00017	0.00058	0.00040	0.00076	0.00012	<0.00005	0.000059
工艺优化后	2019年12月	147.20	0.00013	0.00036	0.00036	0.00065	<0.0001	<0.00005	0.000045
	2020年1月	146.20	0.00011	0.00040	0.00030	0.00045	<0.0001	<0.00005	0.000035
	2020年2月	150.26	0.00010	0.00032	0.00025	0.00032	<0.0001	<0.00005	0.000032
	2020年3月	149.54	0.00010	0.00034	0.00020	0.00041	<0.0001	<0.00005	0.000026

5 结语

云锡文山锌铟冶炼有限公司湿法炼锌工艺采用锑盐净化法净化中上清液,通过采取控制中上清液质量及供应、溶液 pH 值、反应温度、反应时间、锑盐加入量、锌粉粒度,及精细化操作等措施,将锌粉单耗由 60 kg/t 左右降至 48 kg/t 左右,降幅达 20%,每年可为公司节约锌粉约 1 200 t,节约生产成本达 700 多万元,而且新液一次合格率、新液质量等指标明显提升,经济效益显著,其经验可为湿法炼锌企业提供一定的借鉴。

[参考文献]

- [1] 梅光贵,王德润,周敬元,等. 湿法炼锌学[M]. 长沙:中南大学出版社,2001:242-246.
- [2] 李向东. 硫酸锌溶液锑盐净化除钴工艺的优化[J]. 湖南有色金属,2004:24-26,34.

- [3] 邓莉莉. 净化工序降低锌粉单耗的途径[J]. 有色冶金涉及与研究,2012(12):54-56.
- [4] 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.
- [5] 何国才. 西北铅锌冶炼厂两段逆锑连续净化的制约因素及其对策[J]. 有色冶炼,1995,24(2):21-23.
- [6] 胡根火. 硫酸锌溶液锌粉置换深度净化除钴实验研究[D]. 长沙:中南大学,2011.
- [7] 张登凯,张伟,周科华. 锑盐正向净化工艺在 3.2 m²大极板锌电解中的应用[J]. 有色金属工程,2014(2):45-48.
- [8] 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(2):166-171.
- [9] 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.
- [10] 唐朝波. 锑盐净化除钴工艺的研究[D]. 长沙:中南大学,1999.

Control measures for reducing zinc powder unit consumption in the antimony salt purification process of zinc hydrometallurgy

CHEN Xian-you, YAO Ying-xiong, ZHU Bei-ping, TAO Jia-rong, YANG Yuan, TAN Rong-hua

Abstract: Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd. use antimony salt purification method to purify the supernatant in zinc hydrometallurgy. In this process, the unit consumption of zinc powder is the most important economic and technical index, and for every additional 1t of zinc powder consumption, the increased cost is about 6 000 yuan. At present, the domestic zinc powder unit consumption is generally 50 ~ 60 kg/t. The company adopted measures to control the quality and supply of the supernatant, the pH value of the solution, the reaction temperature, the reaction time, the amount of antimony salt, the particle size of the zinc powder, and the refined operation to reduce the zinc powder unit consumption from about 60 kg/t to about 48 kg/t, saving more than 7 million yuan in production costs. In addition, the primary qualification rate of the new liquid and the quality of the new liquid have been significantly improved, and the economic benefits are significant. Its experience can provide a certain reference for hydro zinc smelting enterprises.

Key words: zinc hydrometallurgy; purification process; antimony salt purification method; zinc powder unit consumption; control measures