

过硫酸铵氧化沉淀法富集净化钴渣中钴的试验研究

刘玉芹

(兴安铜锌冶炼有限公司, 内蒙古 西乌旗 026000)

[摘要] 某公司生产初期采用 α -亚硝基- β -萘酚除钴工艺回收湿法炼锌净化钴渣中的钴,存在药剂消耗量大、钴渣含钴低、生产亏损的问题,后采用过硫酸铵氧化沉淀法富集钴,形成了一种钴的富集倍数高,成本低、流程短、易操作、环保的净化渣回收钴的实用方法。该方法分三个阶段:酸浸阶段包括稀酸选择性浸出和逆流酸性浸出,在较优工艺参数下,钴的浸出率达到95.8%;氧化除铁阶段在较优工艺参数下,滤液Fe含量小于80 mg/L;氧化沉钴阶段可得到含钴20%、锌18%~20%的沉钴渣,将沉钴渣用酸性水洗涤后,可得到含锌小于10%、含钴大于30%的富钴渣,可作为钴精矿销售。该工艺可为从湿法炼锌净化渣综合回收有价金属、富集钴提供参考。

[关键词] 湿法炼锌; 净化钴渣; 富集钴; 过硫酸铵氧化沉淀法; 酸浸; 氧化除铁; 氧化沉钴

[中图分类号] TF813; TF803.2; TF816 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0024-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.005

0 引言

湿法炼锌是世界上最主要的炼锌方法,产量占锌总产量的80%以上,而且随着技术的发展呈不断增长的趋势^[1]。锌精矿中的稀散元素在湿法炼锌过程中,进入浸出液会对锌电积造成一定的危害,不仅影响阴极锌质量,还会引起电解烧板,严重时导致生产难以进行。

硫酸锌浸出液的净化在湿法炼锌工艺中尤为重要,目前净化工艺主要有两种:一种是锌粉-锑(砷)盐净化法;另一种是特殊化学药剂净化法。锌粉置换法应用较为广泛,使浸出液中的Co、Cd、Cu、Ni等进入渣中,这些元素在净化渣中多以单质、硫酸盐、氢氧化物或砷酸盐等形式富集存在。回收利用这些净化渣中的有价金属,实现资源充分利用,成为各工厂提高经济效益的重要途径。

净化渣的处理方法包括火法工艺和湿法工艺。有些工厂直接用火法处理^[2],采用烟化挥发技术以次氧化锌形式进行有价金属的回收。湿法处理钴镍净化渣的方法主要有氨-硫酸铵法、氧化沉淀法、黄

药法、 α -亚硝基- β -萘酚除钴法等^[3]。

本文针对湿法炼锌逆锑盐净化钴镍渣,用过硫酸铵氧化沉淀法富集钴,形成了一种钴的富集倍数高、成本低、流程短、易操作、环保的实用净化渣回收钴方法。

1 净化渣成分

某公司为10万吨级湿法炼锌厂,年购入锌精矿约22万t,其中钴金属量约26.5t。浸出液净化采用逆锑盐锌粉净化法,二段净化渣为钴镍渣(因镍含量低,没有进行分析和后续处理),主要成分见表1。

表1 某公司湿法炼锌厂逆锑盐净化钴镍渣成分表

| | % | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 检测样品 | Zn | Co | Cu | Cd | Fe |
| 1#渣 | 54.31 | 0.23 | 0.3 | 6.54 | 0.64 |
| 2#渣 | 59.43 | 0.299 | 0.172 | 2.868 | 0.373 |
| 平均 | 56.17 | 0.26 | 0.25 | 5.2 | 0.55 |

2 α -亚硝基- β -萘酚除钴工艺及存在问题

该公司生产初期采用 α -亚硝基- β -萘酚除钴工艺回收净化渣中的钴。先采用废电解液酸浸净化渣,再向浸出液中加入锌粉除镉,然后用 α -亚硝基- β -萘酚除钴工艺富集钴。 α -亚硝基- β -萘酚与 Co^{3+}

[作者简介] 刘玉芹(1972—),女,冶炼工程师。长期从事湿法炼锌技术研究和管理工作。

[收稿日期] 2020-06-20

反应生成蓬松的褐红色铬盐沉淀,除钴后液残留有一定含量的 β -萘酚有机物,易降低电效并引发烧板,用粉状活性炭吸附有机物及其中间产物后,可达到电解工序的要求。该工艺得到的钴渣含Co 2%~5%、Zn 15%~25%,可作为进一步提钴的原料。

由于含锌溶液中Cu、Cd会优先Co与 β -萘酚发生反应,消耗部分 β -萘酚,导致该药剂实际加入量需要理论量的40倍,吨钴的富集成本高达20万元^[4]。而得到的钴渣含钴只有2%~5%,钴含量较低,作为提钴原料销售系数偏低。2019年前半年,二段净化渣富集钴渣的工序实际生产处于亏损状态。后期,将二段净化渣用奥斯麦特炉熔炼法进行了处理,其中Zn和Cd进入氧化锌烟尘得到回收,而Co及少部分Cu进入熔炼水淬渣,作为一般危废处理。

3 过硫酸铵氧化沉钴工艺

在湿法炼锌硫酸体系中用具有强氧化性的过硫酸铵氧化富集钴,将 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} ,水解形成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀,附产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,在溶液中呈 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 存在。因此,该工艺不产生对系统有害的其他杂质,沉钴后液可以综合回收Zn和Cd, NH_4^+ 为沉矾工序提供一价阳离子,工艺符合湿法炼锌工艺要求。另外,过硫酸铵与同样对钴有氧化作用的过硫酸钠相比,市场价格较低。

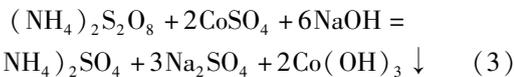
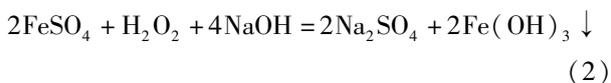
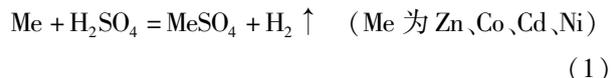
过硫酸铵氧化沉钴工艺主要分三个阶段。

1) 酸浸阶段。通过控制不同的反应条件,将二段净化渣酸洗选择性预浸出Zn,渣中大部分Zn随浸出液返回炼锌系统,而Cu、Co则留在渣中。

2) 氧化沉铁阶段。预处理后的钴渣在硫酸介质中浸出,浸出液先用 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 使铁水解分离,以铁渣开路。

3) 氧化沉钴阶段。溶液中 Co^{2+} 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的强氧化作用将其氧化为 Co^{3+} ,通过控制反应过程中的pH值,使 Co^{3+} 水解形成 $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow$ 进入渣中,而 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 则留在溶液中返回主系统回收。

酸浸阶段、氧化沉铁阶段和氧化沉钴阶段的化学反应方程式分别见式(1)、式(2)、式(3)。



采用过硫酸铵富集二净渣中钴的工艺流程见图1。

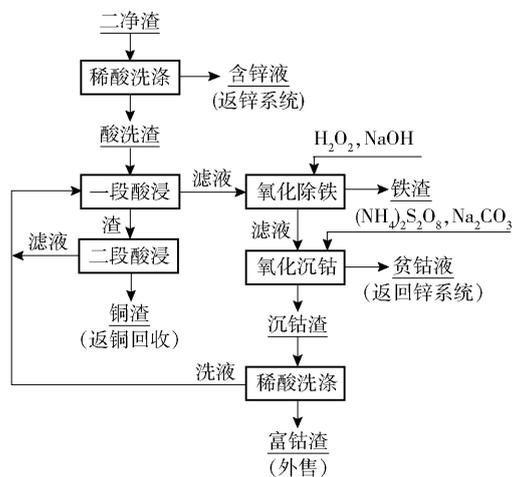


图1 二净渣过硫酸铵氧化沉钴工艺流程

4 工艺参数及优化

4.1 稀酸选择性浸出

工艺控制条件为:常温,液固比5:1,过程控制溶液PH值 ≥ 3.5 ,反应时间4~5h,终点pH值4.5。

考察了硫酸用量以及加入方式对Zn、Co、Cd的浸出率影响,结果表明采用将渣用水浆化后,边搅拌边缓慢加入硫酸的方式,控制过程PH值不小于3.5的条件下,浸出时间越长,液中 Zn^{2+} 浓度增大,而 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度变化不明显。

最佳浸出条件下,锌浸出率达到75%以上,钴的浸出率 $\leq 1\%$,液中镉含量 $< 200 \text{ mg/L}$ 。

净化渣稀酸预浸出后渣成分见表2。

表2 净化渣稀酸预浸出后渣成分 %

| 样品 | Zn | Co | Cu | Cd | Fe |
|-----|-------|------|------|------|------|
| 1#渣 | 29.69 | 3.33 | 2.04 | 8.21 | 0.37 |
| 2#渣 | 35.85 | 3.16 | 0.27 | 10.1 | 0.4 |

4.2 逆流酸性浸出

采用两段硫酸浸出,液固比5:1,工艺控制参数:一段浸出温度 60°C ,浸出时间90min,终点PH值3.5;二段浸出温度 85°C ,浸出时间2h,终点PH值1.0。二段浸出液返一段调浆,钴的浸出率为95.8%。

逆流酸浸浸出液成分见表3。

表3 逆流酸浸一段浸出液成分

| 样品 | Zn/g·L ⁻¹ | Co/g·L ⁻¹ | Cd/g·L ⁻¹ | Fe/mg·L ⁻¹ | Cu/mg·L ⁻¹ |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1#样品 | 64.35 | 6.339 | 11.354 | 673.84 | 2.86 |
| 2#样品 | 71.74 | 5.012 | 8.893 | 1 001.37 | 0.16 |

4.3 氧化除铁

工艺条件及操作步骤:酸浸滤液在 55 ℃ 以下,用 H₂O₂ 为氧化剂,以 Fe:H₂O₂ 为 1:1 的质量比加入 30% 工业 H₂O₂,反应 20 min,液体升温至 70 ℃,用 NaOH 水溶液慢速调节溶液 PH 值至 4~5。在此工艺条件下,滤液 Fe 含量小于 80 mg/L。

温度考察试验表明,液体温度低于 55 ℃ 时,H₂O₂ 的氧化作用较好,而液体升温有利于 Fe(OH)₃ 沉淀析出,以及后续液固分离。

4.4 氧化沉钴

将滤液加热至 85 ℃,分次加入钴质量 8 倍的粉状 (NH₄)₂S₂O₈,氧化 2 h,反应过程中分阶段加入 Na₂CO₃ 溶液,调节 PH 值为 4.5~5.2,继续反应 1~1.5 h,过滤后得到含钴 20%、锌 18%~20% 的沉钴渣。

工艺参数考察试验表明:过硫酸钠和过硫酸铵对 Co²⁺ 的氧化作用相当,但过硫酸铵符合低污染沉矾湿法炼锌体系,价格相对较低;(NH₄)₂S₂O₈ 氧化 Co²⁺ 的反应属于放酸反应,低 PH 值条件下,不易于氧化进行;温度低于 60 ℃,其氧化沉淀率很小,温度达到 85 ℃ 以上,沉钴率达到 99%。通过对加入量进行考察试验,发现小于 7 倍的 (NH₄)₂S₂O₈ 加入量,钴的沉淀不彻底。

过硫酸铵氧化沉钴后液成分见表 4。

表4 过硫酸铵氧化沉钴后液成分

| 样品 | Zn/g·L ⁻¹ | Co/mg·L ⁻¹ | Cd/g·L ⁻¹ | Fe/mg·L ⁻¹ | Cu/mg·L ⁻¹ |
|------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1#样品 | 68.41 | 17.583 | 19.337 | 63.04 | 1.72 |
| 2#样品 | 59.25 | 10.372 | 15.253 | 31.37 | 0.51 |

4.5 钴渣洗涤

利用 Co(OH)₃ 在稀酸中溶解度小的性质^[5],将沉钴渣在常温下用酸性水洗涤,去除渣中 Zn(OH)₂、Cd(OH)₂ 等酸溶性杂质,得到含锌 < 10%、含钴 30% 以上的富钴渣,作为进一步提钴的原料。

5 工艺优化

浸出液中 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 会被过硫酸铵氧化水解

进入钴渣,因此 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 的存在会增加氧化剂的消耗,同时降低富钴渣品位。改进措施:直接用硫酸浸出,用双氧水氧化。该措施可将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 水解除去,避免废电解液中 Mn²⁺ 和锰粉中的 Mn 进入沉钴系统,有效提高富集钴渣的品位。

考察实验数据表明,溶液中 Cd²⁺ 对过硫酸铵氧化沉钴没有影响,因此简化工艺,不设置置换镉工序,含 Zn²⁺、Cd²⁺ 的除钴后液返回镉系统回收利用。

6 过硫酸铵氧化沉钴效果

在逆锑盐净化二段净化渣的处理中,有些工厂在综合回收浸出铜、镉后,将返回主系统的贫镉液用过硫酸钠氧化预先沉淀除钴,形成钴渣。但由于该方法没有预处理优先浸出锌,以及合理的除铁工艺,并常因用软锰矿作为氧化剂而带入大量 Mn²⁺ 等,使得富钴渣含锌铁高,渣量大,钴富集品位含钴仅 3%~5%,钴渣销售价格偏低。

工艺优化试验结果表明,二净渣钴的浸出率 > 80%,氧化沉钴率达到 99%,钴金属总回收率 > 70%,得到的富钴渣钴品位达到 30% 以上,可作为钴精矿销售。

试验碱消耗量为 8 t/t 金属钴,过硫酸铵消耗量为钴量的 8~9 倍,双氧水实验消耗是 9 t/t 金属钴。此工艺成本低,而且设备简单易操作。

7 结论

湿法炼锌锌粉锑盐净化产出的二段净化钴渣,预处理后用硫酸浸出,浸出液净化除铁,氧化中和沉钴,较大程度提高了钴渣中钴的富集品位,同时实现有价金属锌、铜、镉的回收。强氧化剂的应用,对系统中有机物有一定的降解作用,有利于锌电解。该工艺设备简单、流程短,成本可控,既减少了二净渣投入澳炉熔炼的费用,又实现资源综合利用,增加新的产品销售收入。所用添加剂适应湿法炼锌主系统,避免了净化渣烟化做为二次物料回收时造成的资源浪费。该工艺可为湿法炼锌锌粉-锑盐净化渣综合回收有价金属、富集钴提供参考。

[参考文献]

- [1] 彭容秋. 锌湿法冶炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [2] 罗伟雄. 湿法炼锌的钴渣处理研究[J]. 湖南有色金属, 2006(2): 22-23.
- [3] 刘春侠, 谢刚, 王吉坤, 等. 锌湿法净化钴镍渣的综合回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(3): 2-4, 22.

[4] 郭天立,杨如中,张伟青,等.利用 β -萘酚回收铈盐净化钴渣的研究[J].有色矿冶,2002(6):19-23.

[5] 刘庆杰.过硫酸钠氧化法从湿法炼锌净化钴渣中富集钴[J].中国有色冶金,2013,42(2):58-60.

Experimental study on cobalt enrichment of purification cobalt residue by ammonium persulfate oxidation precipitation method

LIU Yu-qin

Abstract: In the early stage of production, a company used α -nitroso- β -naphthol process to recover cobalt from the purifying cobalt slag from wet zinc smelting. There were problems such as large consumption of chemical agents, low cobalt content in cobalt enrichment slag, and benefit deficit. The company later adopted ammonium persulfate oxidation precipitation method to enrich cobalt, forming a practical method for recovering cobalt from purification slag with high cobalt enrichment ratio, low cost, short process, easy operation and environmental protection. The method is divided into three stages. The acid leaching stage includes dilute acid selective leaching and countercurrent acid leaching. Under the better process parameters, the leaching rate of cobalt reaches 95.8%; the Fe content of the filtrate is less than 80 mg/L under the better process parameters in the oxidation iron removal stage; the cobalt oxide precipitation stage can obtain cobalt-rich slag containing 20% cobalt and 18% - 20% zinc. While the cobalt-precipitating slag is washed with acid water, a cobalt-rich slag containing less than 10% zinc and more than 30% cobalt can be obtained, which can be sold as cobalt concentrate. The process equipment is simple, the process is short, and the cost is controllable. It can provide a reference for the comprehensive recovery of valuable metals in purification slag from zinc hydrometallurgy.

Key words: zinc hydrometallurgy; purifying cobalt residue; cobalt enrichment; ammonium persulfate oxidation precipitation method; acid leaching; removing Iron by oxidation; precipitating cobalt by oxidation

“碳中和”将使铜消费年均增长 85 万 t

今年正值中国“十四五”开局之年,也是中国开启“碳达峰、碳中和”征程的元年,相关政策部署将密集出台,经济发展更绿色更低碳将是未来发展的主旋律,而实现“碳达峰、碳中和”目标意味着更多的电能将替代化石能源,全社会电力需求将大大提升。铜作为导电性能仅次于银的有色金属,它是发展能源清洁化、终端电气化的必不可少的材料,因此在实现“碳达峰、碳中和”的目标过程中,势必将从发电端和用电端两方面加大对铜金属的需求。

碳中和的政策路径一是电力深度脱碳,大力发展非化石能源,主要是风电和光电,研究表明可再生能源设施需要的用铜量是传统能源设施用铜量的数倍;二是提高终端领域电气化率,工业领域煤改电,交通领域发展新能源车。可以看出,这两大政策路径均将提升铜消费。

在碳中和目标指引下,中国将重点从电力深度脱碳和提高终端电气化率两个方面着手降低碳排放。电力深度脱碳将催生风电、光伏清洁能源的大力发展,而提高终端电气化率将令工业领域能源消耗煤改电,交通领域新能源车大力发展。预计“十四五”期间,风电年均装机量 5000 万 kW·h,带动铜年均消耗 30 万 t;光伏年均装机量 7000 万 kW·h,带动铜年均消费 22.4 万 t;工业领域煤改电每年新增铜消费 3.4 万 t,新能源车大力发展每年新增铜消费 29 万 t。总体测算,“十四五”期间,碳中和目标将使中国铜领域每年铜消费增加 85 万 t。

(资料来源:中国有色金属报)