

有机除钴试剂对锌电积过程的影响

姚夏妍^{1,2}, 牛永胜^{1,2}, 汪友元^{1,2}, 李银丽^{1,2}, 鲁兴武^{1,2}, 程亮^{1,2}, 李俞良^{1,2}

(1. 白银有色集团股份有限公司 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900;

2. 甘肃省有色金属冶炼新工艺及伴生稀散金属高效综合利用重点实验室, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 湿法炼锌有机物除钴已成为一种趋势,但其对锌电积过程的影响机理还不明确,使用过程中存在影响锌电积、“烧板”现象。针对此问题,本文通过直接向配制的锌电解液添加福美钠以及利用福美钠除钴的新液配制的锌电解液研究了有机除钴试剂对锌电积过程的影响,结果表明:利用有机物福美钠除钴的同时,会引起新液中 Zn^{2+} 的损失,导致在锌电积过程中酸锌比失衡,引起锌电积电耗增加;电解液中一定浓度的福美钠会增加溶液黏度,少量的福美钠可降低溶液的表面能和黏度;福美钠粘附在阴极上,会引起氢在阴极强烈析出,出现“烧板”现象;利用紫外分光光度法测定福美钠是本实验发现的新方法,测定方法简单,标准物质易得,便于操作。

[关键词] 湿法炼锌; 有机物除钴; 锌电积; 电耗; 烧板; 福美钠; 紫外分光光度法

[中图分类号] TF813; TF803.2⁺7; TF803.2⁺5

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2021)02-0028-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.005

0 引言

湿法炼锌过程中硫酸锌溶液的高效提纯是保证锌电积成功的必要条件,尤其是在高电流密度下,电解液必须经过高度净化,以降低杂质离子对阴极锌的影响^[1]。其中,在所有的杂质离子中,钴是最难以去除的,并且在锌电积过程中钴的危害性最大,很容易在阴极析出,导致阴极锌产量降低和氢的过电位降低并催化产生氢气^[2],即使少量(1 mg/L)也会降低阴极锌产量^[3]。从硫酸锌溶液中除钴一直是湿法冶金领域的难题,现有的除钴方法大致可以分为两类:一种是添加试剂沉淀除钴,如黄药除钴,但因其成本和环保问题极少被应用;另一种是锌粉置换除钴,添加锌粉不会引入杂质离子,但效率低下,究其原因目前尚无定论。

近年来,有机物除钴成为一种趋势,例如呼伦贝尔驰宏矿业有限公司采用了新型有机试剂,温度为

75~80℃,反应时间为1.5 h,净化后的二段液达到净化目标,且二段净化渣量少,渣含锌钴比例小^[4]。广西冶金研究院梁焕龙等^[5]利用福美锌进行除钴试验,既可解决二段净化液中钴离子偏高的问题,又能实现钴离子和锌离子的相互转化,且有机试剂福美锌成本较低,低毒环保,不会造成二次污染。但利用福美锌除钴时需要加入化学活化剂亚硝酸钠,长期使用会造成 NO_3^- 和 Na^+ 富集,影响锌电积工序。梁艳辉等^[6]在文献中表明某企业采用新型有机试剂福美钠净化除钴,在生产实践中发现有机除钴试剂会引发锌电积过程出现“烧板”现象,至于其原因,至今尚无定论。

针对上述问题,本文通过直接向配制的锌电解液添加福美钠以及利用福美钠除钴的新液配制的锌电解液研究了有机除钴试剂对锌电积过程的影响。从槽电压、锌酸比例、阴极锌析出量以及电锌质量的变化出发,通过测量溶液的黏度、表面张力以及分析溶液表面张力与电位的关系分析有机除钴试剂福美钠对锌电积过程的影响机理。

1 实验介绍

1.1 仪器、试剂及实验方法

实验过程中使用的主要设备情况见表1;实验

[作者简介] 姚夏妍(1988—),甘肃白银人,硕士,工程师,从事有色金属冶炼工艺的研发与设计。

[收稿日期] 2020-09-30

[基金项目] 甘肃省工业绿色低碳转型升级研究课题(GGLD-2019-28);白银市2019年科技计划项目(2019-1-12G)

过程中使用的辅助设备包括锥形瓶、三颈瓶、烧杯、量筒、玻璃皿、布氏漏斗、微量进样器、抽滤瓶等。

表1 主要实验设备

设备名称	设备型号	生产厂家
分析天平	ATY124	Shimadzu Philippines Manufacturing, INC.
超纯水仪	UPD-I-20T	成都超纯科技有限公司
真空抽滤泵	BX-05	上海博迅实业有限公司医疗设备厂
超声清洗机	KQ3200DE	昆山市超声仪器有限公司
同门数显稳压可调直流电源	eTM-305A	山东艾诺仪器
火焰原子吸收分光光度计	SDA-100F8	美国PE公司
紫外-可见分光光度计	7230G	上海精密科学仪器有限公司

1.2 实验材料与试剂

硫酸及工业锌电解液,详见表2。

本实验主要的试剂是硫酸锌和福美钠,还有浓

表2 主要实验材料与试剂

试剂名称	化学式	等级	生产厂家
浓硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯	天津市百世化工有限公司
硫酸锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	天津市百世化工有限公司
福美钠	C ₃ H ₆ NS ₂ Na·2H ₂ O	分析纯	天津市北辰方正试剂厂
工业锌电解液		工业级	白银有色集团股份有限公司

1.3 实验方法

本实验主要分为三个阶段:第一阶段是利用紫外分光光度计测量福美钠;第二阶段是定量研究福美钠对锌电积过程中酸锌比例、电耗、电积锌的影响,所用的电解液由硫酸锌和硫酸配制而成;第三阶段利用取自白银有色集团股份有限公司西北铅锌冶炼厂的电解液,研究福美钠除钴工艺对锌电积工序的影响。电解8 h时,测量电解液的离子浓度。为了保证试验数据的准确性,每个样品重复试验3次,取其平均值作为试验结果。电解试验完成后,将阴极和阳极取出,进行清洗、真空干燥、称重、取样。其中,利用火焰原子吸收分光光度法测量离子浓度,并观察阴极锌的表观质量。

1.3.1 第一阶段

1) 检测方法。福美钠的化学式为C₃H₆NS₂Na·2H₂O,是一种有机物混合物,福美钠的电子跃迁会在紫外光区产生吸收光谱的特征,实践表明在300 nm波长处有显著吸收峰。

2) 配制标准福美钠溶液。在称量瓶中预先放入浓度为0.01 mol/L的抗坏血酸,滴入标准福美钠,配制成5 mg/L的福美钠标准溶液25 mL,稀释至250 mL,此溶液含0.5 mg/L福美钠。临用前,根据

需要稀释至所要求浓度。

3) 绘制校准曲线。取7个50 mL比色管,分别配制0.01 mg/L,0.02 mg/L,0.03 mg/L,0.04 mg/L,0.05 mg/L,0.06 mg/L,0.07 mg/L的福美钠标准溶液,用吸收液稀释至刻度,摇匀,在选定波长处,用10 mm带盖石英比色皿,以吸收液作参比测定吸光值,经空白校正后,绘制校准曲线,见图1,线性方程 $y = 5.9036x + 0.004$,相关系数 $R^2 = 99.99\%$ 。

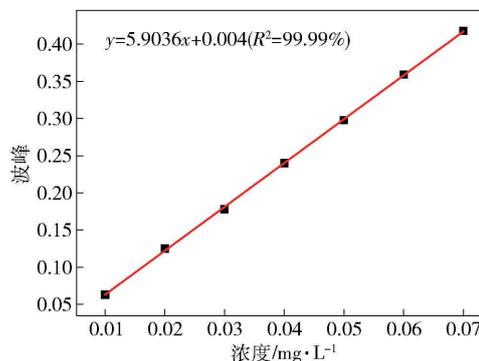


图1 校准曲线

1.3.2 第二阶段

电解液由硫酸锌和硫酸配制而成,其中,锌电解液中Zn²⁺初始浓度为70 g/L,硫酸初始浓度

为 160 g/L, 电流密度为 400 A/m², 温度为 40 ℃, 阳极为铅板, 阴极为铝板, 实验时间为 8 h。其中, 电解槽为 1 L 的烧杯, 上面架设阳极和阴极, 阳极和阴极的尺寸均为 10 cm × 1 cm × 15 cm, 通过铜导线与直流电源(上海稳凯电源设备有限公司)的正极和负极连接。同时, 电解槽放置在水浴加热装置中。

1.3.3 第三阶段

第三阶段的电解液取自白银有色集团股份有限公司西北铅锌冶炼厂, 测得电解液中福美钠的浓度为 316 mg/L。此电解液用于下文“3 工业锌电解液电积实验”, 实验开始时, 首先量取 1 L 的电解液倒入电解槽, 按照试验规格加入有机试剂福美钠。同时, 开启加热装置, 待电解液温度升高至 40 ℃时, 将打磨和泡洗好的阳极铜和始极片进行干燥称重装槽, 同时开启直流电源, 计算阴极有效总面积(S)、根据电流密度的公式 $J = \text{电流强度}/S$ 确定电流的大小。实验过程中须测量的指标有槽电压、 Zn^{2+} 浓度、 H_2SO_4 浓度、酸锌比、 Fe^{2+} 浓度、 Mn^{2+} 浓度以及福美钠浓度。

2 有机除钴试剂福美钠对锌电积过程的影响

2.1 福美钠对锌电积过程的影响

图 2(a) 显示了福美钠的加入量对锌电积过程中 Zn^{2+} 浓度的影响, 如图所示, 福美钠的存在会导致锌电积过程发生一种更为复杂的反应, Zn^{2+} 浓度随着福美钠加入量增加呈现波动变化的趋势, Zn^{2+} 浓度在福美钠加入量为 200 mg/L 时达到极大值, 为 45.4 g/L。图 2(b) 显示的是福美钠对硫酸浓度的影响, 随着福美钠加入量的增多, 硫酸浓度呈现出依次降低的趋势, 在福美钠浓度为 0 ~ 800 mg/L 的实验数据范围内, 硫酸浓度在福美钠为 800 mg/L 时达到极小值。由此可得, 福美钠会影响锌电积过程中的酸锌比例, 从而影响阴极锌的析出量。图 2(c) 表明, 福美钠对阴极锌的析出量与其对硫酸浓度的影响趋势一致, 当福美钠加入量为 800 mg/L, 阴极锌的析出量仅为 16.8 g。图 2(d) 显示, 槽电压也会随着福美钠浓度的增加呈先增后减的趋势, 其中槽电压在福美钠加入量为 200 mg/L 时达到极大值, 在福

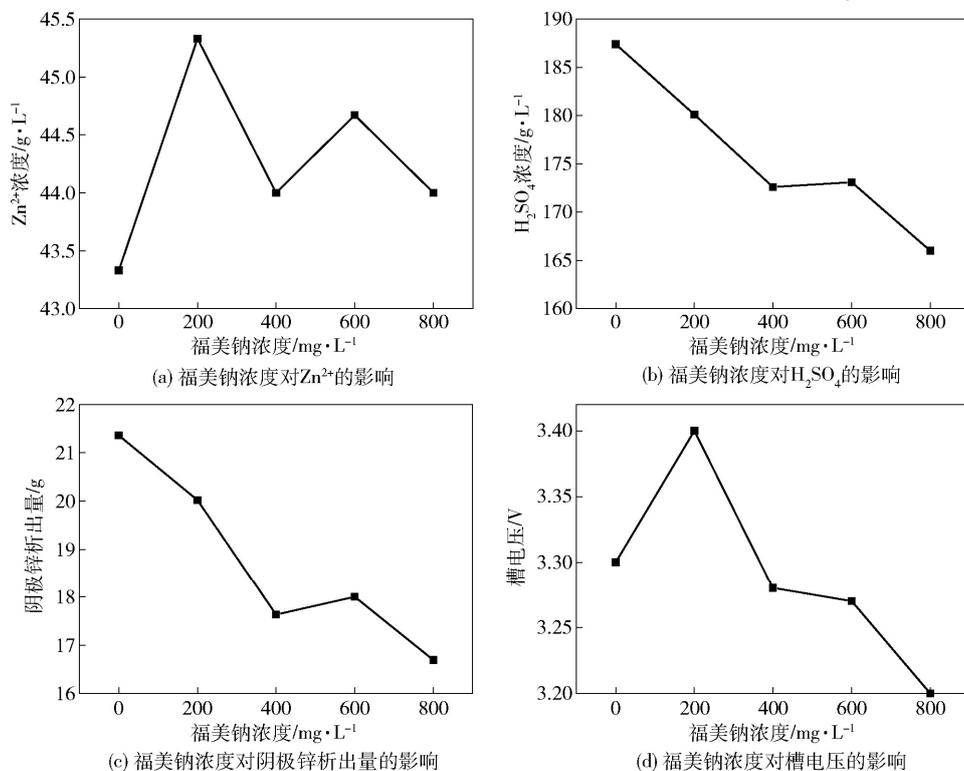


图 2 福美钠对锌电积过程的影响

美钠加入量为 800 mg/L 时达到极小值。

综上所述,电解液中福美钠的浓度对 Zn^{2+} 浓度、 H_2SO_4 浓度、阴极锌析出量、槽电压均造成了影响。

2.2 福美钠对电锌表面质量的影响

图 3 为电解液中不加福美钠,和添加不同量的福美钠时的电锌表面质量情况。当电解液未加福美

钠时,阴极电积锌的表面较为平整,没有出现鼓包和烧板现象,但有少量晶粒凸起。当电解液中福美钠的浓度为 200 mg/L 时,电积锌的表面出现鼓包现象。当电解液中福美钠的加入量在 400 mg/L 以上时,电积锌开始出现严重的烧板现象,同时伴随着鼓包。

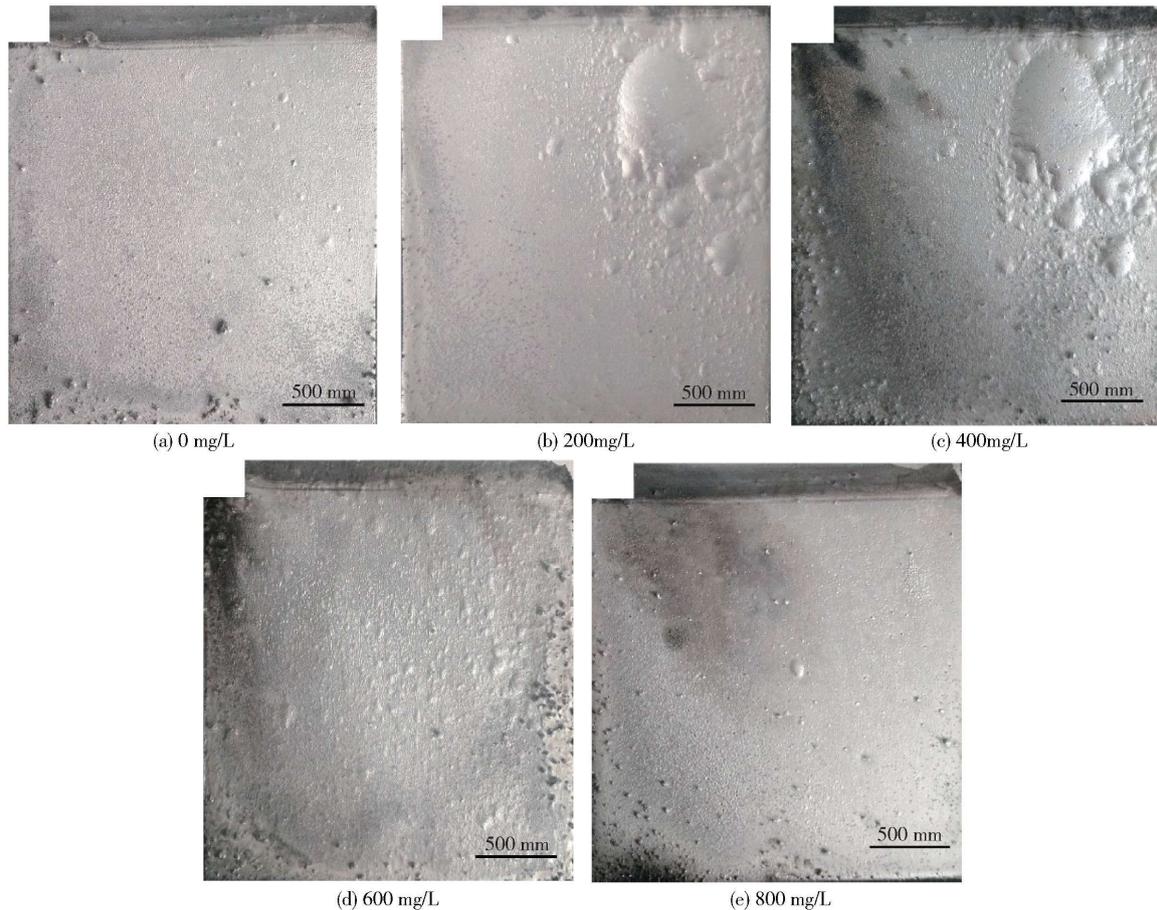


图 3 福美钠浓度对电锌表面质量的影响

2.3 福美钠对电耗的影响

电耗计算公式见式(1)。

$$p = \frac{Vfzm}{Mt} \frac{1}{3600} \quad (1)$$

式中: p 为耗电量, $kW \cdot h$; m 为沉积锌的质量, kg ; V 为槽电压, V ; f 为法拉第常数, 96485 C/mol ; z 为沉积离子的价态,对于锌 $z = 2$; M 为原子量, g/mol ; t 为电积时间, h 。

由式(1)可以推出,槽电压与电耗成正比,如图 2(c)和图 2(d)所示,随着福美钠加入量的增加,锌电积过程的电耗出现先增后减的变化趋势。当福美

钠加入量超过 400 mg/L 时,由于锌离子损失严重导致电解液的浓度和黏度降低,因为福美钠对锌的吸附量会随着福美钠加入量的增加而增加,福美钠除钴的同时会吸附一部分锌。根据西北铅锌冶炼厂福美钠除钴渣的成分分析(表 3)可知,福美钠除钴渣中锌钴比例大,锌损失量严重。

表 3 福美渣(干渣)的主要化学成分

元素	Zn	Co	Cu	Ni	Cd	Fe	S
含量/%	30.72	0.97	0.47	0.21	3.75	0.59	9.65

2.4 福美钠对电流效率的影响

锌电积过程中电流效率的计算见式(2)。

$$\eta = \frac{m}{qIt_n} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为电流效率,%; n 为电解槽串联的数目; m 为电锌实际质量,g; I 为电流强度,A; t 为通电时间,h; q 为电化当量,g/(A·h)。

结合图2(c)可知,阴极锌的电流效率随着福美钠的增加而降低,在福美钠的加入量为800 mg/L时,锌电积过程中电流效率达到最低,其主要原因是在电解过程中阴极上有氢气析出,导致硫酸浓度随

着福美钠的增加而急剧降低(图(2))。

3 工业锌电解液电积实验

基于上述实验基础,本文取西北铅锌冶炼厂利用福美钠除钴的电解液进行锌电积实验,实验周期为1 d,每天进行人工剥锌,连续电积5 d,实验过程中为了保证锌电积过程中 Zn^{2+} 浓度维持在正常范围内,对锌电解液要进行定量持续开路,同时注入新的电解液,测量指标有槽电压、 Zn^{2+} 浓度、 H_2SO_4 浓度、酸锌比、 Fe^{2+} 浓度、 Mn^{2+} 浓度以及福美钠浓度,每组液样测三次。实验结果见图4。

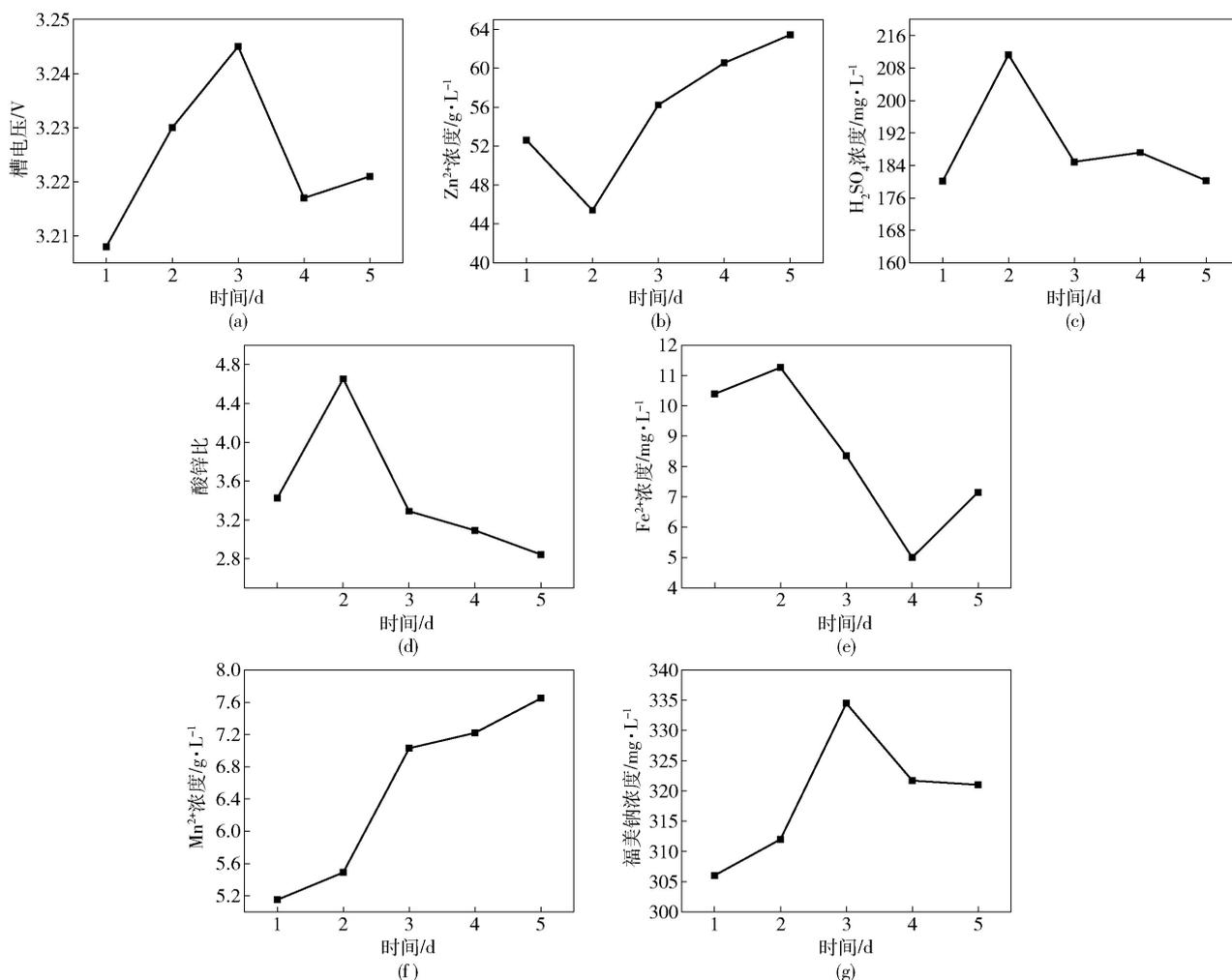


图4 福美钠除钴对锌电积过程的影响

如图4所示,与电积第一个周期相比,在第二个周期内,除了锌离子浓度之外,槽电压、硫酸浓度、酸锌比、铁锰离子浓度以及福美钠浓度均出现升高的趋势;在电积实验到达第三个周期时,槽电压、锌锰离子浓度以及福美钠浓度继续出现升高的趋势;在

第四个电积周期时,槽电压、酸锌比、Fe离子浓度、福美钠浓度开始出现降低趋势;在第五个电积周期时,槽电压、锌铁锰离子浓度有提高的趋势。因此,槽电压的变化除了与锰、铁离子有关之外,在很大程度上取决于酸锌比,例如在锌电积4~5周期时,由

于福美钠浓度较低,被福美钠浓度吸附的锌离子降低,导致锌离子浓度出现升高的趋势,槽电压和硫酸浓度出现降低的趋势。

4 有机除钴试剂福美钠影响锌电积过程的机理分析

为了研究有机除钴试剂福美钠影响锌电积过程的机理,实验过程中需要研究有机除钴试剂对除钴前液的黏度和表面张力的影响,计算溶液熵值和表面能的相对变化量。为了减少溶液中离子与福美钠的副反应而造成离子浓度的变化,实验温度控制在25℃。实验过程中每个样品重复试验3次,取其平均值作为试验结果。除钴前液的黏度采用NDJ-1S系列黏度计测量,表面张力利用溶液在一定温度下,不同直径毛细管中的高度差来测量,当毛细管浸没在溶液中,溶液会缓慢上升,这样毛细管可以连续记

录溶液上升的高度,因此,溶液的表面张力 T 可根据式(3)计算^[7]。

$$T = D_1 D_2 \frac{m}{v} g \left(\frac{h_1 - h_2}{4(D_2 - D_1)} - \frac{1}{24} \right) \quad (3)$$

式中: T 为表面张力,N; D_1 、 D_2 为两个毛细管的直径, $D_1 = 0.3 \times 10^{-3}$ m, $D_2 = 0.5 \times 10^{-3}$ m; h_1 、 h_2 为毛细管中溶液上升的高度,m; m 为除钴前液质量,g; v 为除钴前液的体积,L; g 为重力加速度,m/s²。

因此,除钴前液的表面内能相对变化量可根据通过式(4)测量样品的表面张力而求得^[8]。

$$\frac{E_{\text{Surface}}}{E_0^{\text{Surface}}} = \frac{S - S_0}{S_0} = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (4)$$

式中: T_0 、 E_0^{Surface} 和 S_0 分别是对照组除钴前液的表面张力(N)、表面能量(J)和熵(J); T 、 E^{Surface} 和 S 分别是实验组的表面张力(N)、表面能量(J)和熵(J)。

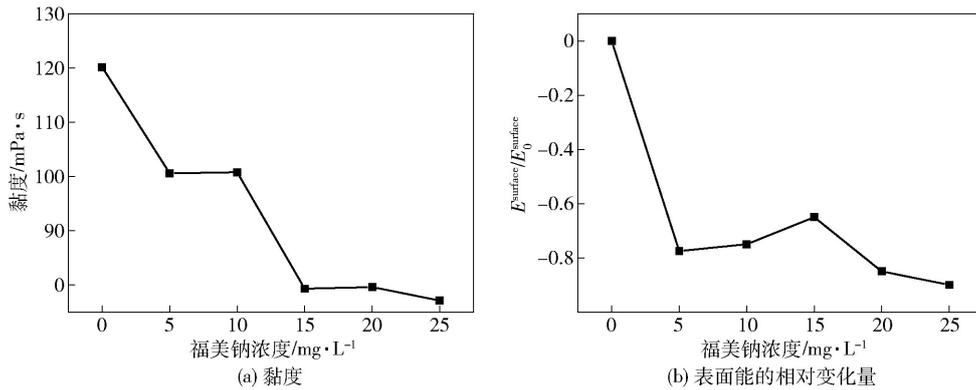


图5 福美钠对除钴前液黏度和表面能的影响

由图5(a)可知,除钴前液中加入福美钠可降低溶液的黏度,而且黏度随着福美钠浓度的增加而降低。同时,在除钴前液中加入福美钠有助于降低其表面内能,而且其变化量与福美钠的浓度成正比。但是当福美钠超过一定浓度会增加电解液的黏度,影响锌离子的扩散性能,溶液中锌离子在电场作用下从阳极到阴极的速度降低,阴极附近的锌离子数量降低。例如当福美钠浓度为200 mg/L时,电解液中的Zn²⁺浓度增大,但是当福美钠浓度为400 mg/L时,电解液中的Zn²⁺浓度又开始降低,其原因主要是由于一方面福美钠可吸附电解液中的一部分锌离子,另外一方面溶解在电解液中的有机物可降低电解液的表面能,加之阴极附近的锌离子数量降低,出现浓差极化现象,导致Zn²⁺的消耗大于补给,晶核附近电解液中的金属离子浓度降低。同时,根据式

(5)中电位与表面张力的关系^[9],福美钠可降低氢的超电压,同时,福美钠粘附在阴极上,于是引起氢在阴极强烈地析出,降低锌的产出率,并且出现图3所示“烧板”现象。

$$(v_+ + v_-) \Gamma_{el} = -d\sigma/d\mu_{el} \quad (5)$$

式中: v_+ 、 v_- 分别为阴阳离子的部分分子体积; Γ_{el} 为电解质在等分子表面的不变吉布斯吸附; $d\sigma$ 为表面张力的变化量; $d\mu_{el}$ 为电位的变化量。

5 结论

本文研究了湿法炼锌过程中福美钠浓度的变化对离子浓度、阴极锌析出量与表面观形貌、电解液的表面张力与黏度的影响,得出以下结论。

1)利用有机物福美钠除钴的同时,会引起电解新液中Zn²⁺的损失,导致锌电积过程中酸锌比失衡

引起锌电积电耗增加。

2) 电解液中存在一定浓度的福美钠一方面可引发酸锌比失衡, 增加溶液黏度, 阻碍 Zn^{2+} 扩散, 提高电耗, 降低电流效率。另外, 少量的福美钠可降低溶液的表面能和黏度, 从而降低 H^+ 的超电位。

3) 福美钠粘附在阴极上, 会引起氢在阴极强烈地析出, 并降低锌的产出率, 出现“烧板”现象, 后期需要进一步研究福美钠对 H^+ 超电位的影响以明确福美钠对析氢活性的作用机理。

4) 利用紫外分光光度法测定福美钠是本实验发现的新方法, 测定方法简单, 标准物质易得, 便于操作。

该研究不仅提供了快速检测福美钠的方法, 也明确了福美钠除钴方法对锌电积过程的影响机理, 可以为今后高效除钴试剂的开发提供理论指导。

[参考文献]

- [1] SUN B, GUI W H, WU T B, et al. An integrated prediction model of cobalt ion concentration based on oxidation-reduction potential [J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 102 - 110.
- [2] SAFARZADEH M S, DHAWAN N, BIRINCI M, et al. Reductive leaching of cobalt from zinc plant purification residues [J]. Hydrometallurgy, 2011, 106: 51 - 57.
- [3] BØCKMAN O, ØSTOVL D T. Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulphate electrolytes [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 65 - 78.
- [4] 王国栋, 伍贺东, 徐学鸥, 等. 新型除钴有机试剂对锌电解影响的研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(4): 28 - 31.
- [5] 梁焕龙, 罗东明, 徐光耀, 等. 福美锌在硫酸锌溶液中除钴的作用 [J]. 矿冶, 2015, 24(6): 49 - 51.
- [6] 梁艳辉, 王国栋. 新型有机剂净化除钴方法在生产实践中的应用 [J]. 矿冶, 2018, 27(3): 75 - 78, 92.
- [7] CAI R, YANG H W, HE J S, et al. The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds [J]. Journal of molecular structure, 2009, 938(1-3): 15 - 19.
- [8] HE J S, YANG H W, GAN X L. Energy characterization of effect for ions on the structure of water [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(11): 2499 - 2505.
- [9] SLAVCHOV R I, NOVEV J K, PESHKOVA T V, et al. Surface tension and surface $\Delta\chi$ -potential of concentrated $Z^{+}; Z^{-}$ electrolyte solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 403: 113 - 126.

Effect of organic cobalt removal reagent on zinc electrowinning process

YAO Xia-yan, NIU Yong-sheng, WANG You-yuan, LI Yin-li, LU Xing-wu, CHENG Liang, LI Yu-liang

Abstract: Using organic cobalt remover in zinc hydrometallurgy has become a trend, but the mechanism of its influence on the zinc electrowinning process is still unclear, and there is a phenomenon of affecting zinc electrowinning and “burning plates”. In response to this problem, this article studied the influence of organic cobalt removal reagents on the zinc electrowinning process by directly adding sodium dimethyldithiocarbamate to the prepared zinc electrolyte and the zinc electrolyte prepared with a new solution removed cobalt by sodium dimethyldithiocarbamate, and the following conclusions were drawn. The use of organic sodium dimethyldithiocarbamate to remove cobalt will cause the loss of Zn^{2+} in the new solution, resulting in an imbalance of the acid zinc ratio during the zinc electrowinning process, which will increase the electricity consumption of the zinc electrowinning; a certain concentration of sodium dimethyldithiocarbamate in the electrolyte will increase the viscosity of the solution, and a small amount of sodium dimethyldithiocarbamate can reduce the surface energy and viscosity of the solution; the adhesion of sodium dimethyldithiocarbamate on the cathode will cause hydrogen to precipitate strongly on the cathode, causing “burning” phenomenon; the ultraviolet spec-trophotometry method for the determination of thiram is a new method discovered in this experiment, and the determination method is simple, easy to operate, the standard material easy to obtain.

Key words: zinc hydrometallurgy; organic cobalt removal reagent; zinc electrowinning; power consumption; burning plate; sodium dimethyldithiocarbamate; ultraviolet spec-trophotometry