

湿法炼锌几种除钴净化工艺生产实践

邬 飞

(巴彦淖尔紫金有色金属有限公司, 内蒙古 巴彦淖尔 015543)

[摘 要] 巴紫锌业锌冶炼采用的原料特点为铁高、钴高、硫高、锌低, 产出的中浸上清液含钴高达50~100 mg/L。为控制成本, 巴紫锌业对铈盐、 β -萘酚、新型药剂除钴工艺进行了探索实践, 得出以下结论: 铈盐除钴净化方法溶液 Co 含量波动频繁, 除 Co 不稳定, 锌粉用量大, 且现场操作难度大, 适合于 Co 含量较低的硫酸锌净化工艺; 萘酚除钴净化法除 Co 效果较好, 系统稳定且现场操作简单, 但该方法仅对除 Co 有效, 对其他杂质元素无效, 当硫酸锌溶液中 Fe、Ni、As、Ge 等杂质元素含量较高时, 仍需采取其他措施进行去除; 新型药剂除钴方法除杂广泛, 不仅除 Co 效果较好, 同样对硫酸锌溶液中其他杂质元素去除效果也较好, 而且现场操作简单, 生产连续稳定; 三种净化方法中, 新药剂除钴净化法锌粉单耗(吨阴极锌)最低, 加工成本最低。

[关键词] 湿法炼锌; 杂质元素; 铈盐除钴净化方法; 萘酚除钴净化法; 新型药剂除钴方法; 锌粉单耗; 加工成本

[中图分类号] TF813; TF803.2*5 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1672-6103(2021)04-0053-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.010

锌焙烧矿经过中性浸出所得的硫酸锌溶液含有许多杂质, 其中有较锌正电位的杂质 Cu、Cd、Co、Ni、As、Sb、Fe 等。这些杂质在锌电解沉积过程中极为有害, 易导致降低电流效率、增加电解能耗、影响析出锌质量、腐蚀阴极造成剥锌困难等问题。因此, 在电解前必须对溶液进行净化, 把有害杂质去除到允许含量。

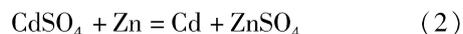
近年来, 巴彦淖尔紫金有色金属有限公司(以下简称“巴紫锌业”)采用的原料特点为铁高、钴高、硫高、锌低, 产出的中浸上清液含钴高达50~100 mg/L。为控制成本, 探索合适的净化工艺, 巴紫锌业对铈盐、 β -萘酚、新药剂除钴工艺进行了实践。本文对这三种各工艺生产实践数据进行了整理和分析, 以为同类企业提供参考。

1 净化原理

1.1 锌粉除 Co 原理

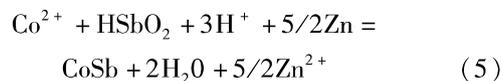
向硫酸锌溶液中添加锌粉可置换除去 Cu、Cd、

Co、Ni 等杂质, 化学反应见式(1)~(4)。



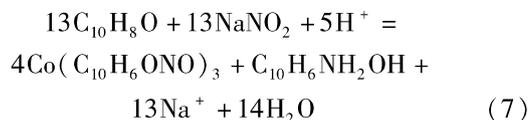
1.2 铈盐除 Co 原理

铈盐除 Co 是基于电化学即微电池作用除 Co, 首先生成 Co—Sb 中间化合物, 高温下, Co^{2+} 在这种中间化合物上的析出电位明显变正, Co—Sb 中间化合物作为微电池的阴极, 使得 Co^{2+} 在此析出。化学反应见式(5)。



1.3 β -萘酚除 Co 原理

β -萘酚为灰白色或粉红色薄片, 有苯酚气味, 熔点 123 °C, 既溶于乙醚、乙醇、二甲苯等有机试剂, 也可溶于氢氧化钠的水溶液中, 形成可溶性的钠盐(式(6))。 β -萘酚制剂沉 Co 总反应方程见式(7)。



[收稿日期] 2020-12-15

[作者简介] 邬飞(1985—), 男, 内蒙古巴彦淖尔人, 本科, 冶金工程专业工程师, 从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 邬飞. 湿法炼锌几种净化工艺的生产实践应用[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 53-59.

1.4 新型药剂除 Co 原理

新型除钴药剂主要成分为 $C_3H_6NS_2Na \cdot 2H_2O$, 在添加氧化剂将二价 Co 氧化成三价 Co 的条件下, 能与硫酸锌溶液中的 Co 离子生成沉积, 将溶液中的 Co 除至要求标准内。

2 铋盐除 Co 净化工艺生产实践

2.1 工艺流程

净化工序采用三段净化工艺, 第一段净化加锌

粉、铋盐、硫酸铅除 Cu、Cd 及部分 Co, 通过压滤机进行液固分离, 渣输送至综合回收工序, 液体进入第二段净化工序。第二段加锌粉、铋盐、硫酸铅、硫酸铜除 Co, 通过压滤机进行液固分离, 渣输送至综合回收工序, 液体进入第三段净化工序。第三段加锌粉除残 Cd, 通过压滤机进行液固分离, 合格液体送至电解工序, 渣送至综合回收工序。详细工艺流程见图 1。

2.2 铋盐除钴工艺净化操作条件

铋盐除钴净化工艺操作工艺参数见表 1。

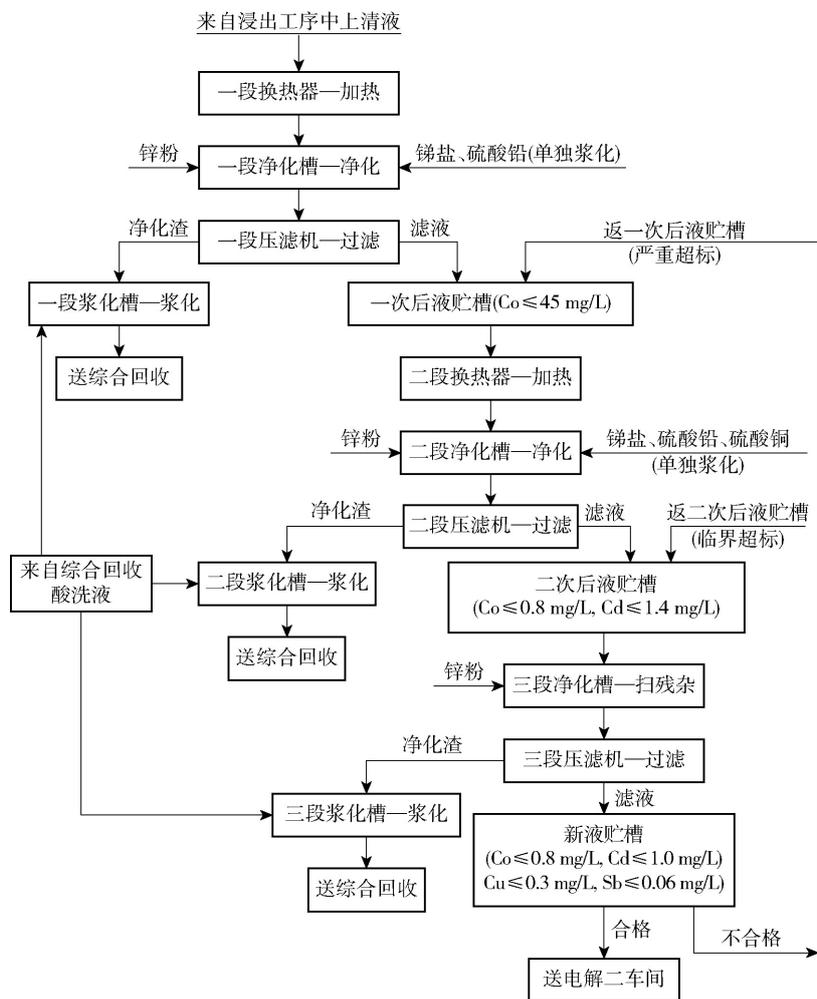


图 1 铋盐除 Co 净化工艺流程图

表 1 铋盐除钴净化工艺操作参数

项目	第一段除铜镉钴	第二段除钴	第三段除残镉
温度/℃	70 ~ 85	82 ~ 88	75 ~ 80
pH	4.8 ~ 5.2	5.0 ~ 5.4	5.0 ~ 5.4
添加剂	锌粉、铋盐、硫酸铅	锌粉、铋盐、硫酸铅、硫酸铜	锌粉
搅拌方式	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌
作业时间/min	120	120	120

2.3 问题及措施

铋盐除钴净化工艺在生产实践中存在除 Co 困难、系统样不稳定、生产不顺畅等问题。措施: ①中上清液 Co 含量 < 45 mg/L 时, 一净反应槽温度控制在 70 ~ 80 ℃, 中上清液 Co 含量 ≥ 45 mg/L 时, 一净 1# 反应槽温度控制在 80 ~ 85 ℃; ②检查各段净化温度, 以及锌粉、铋盐是否加入足量, 如

不符合工艺要求,要及时调整;③添加铅盐,减缓钴的复溶。

2.4 生产实践小结

硫酸锌溶液 Co 含量较高时,采用铈盐除钴工艺,在生产实际过程中净化系统 Co 波动频繁,除 Co 不稳定,开停车频繁,锌粉用量加大,且现场操作难度大。铈盐除 Co 工艺适用于 Co 含量较低的硫酸锌溶液。

3 萘酚除钴净化工艺

3.1 工艺流程

净化工序采用四段净化工艺,第一段净化加锌

粉除 Cu、Cd,通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,液体进入第二段净化工序。第二段净化添加配置药剂除 Co,通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,液体进入第三段净化工序。第三段净化工序添加活性炭去除残留的除钴药剂(有机物),通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,液体进入第四段净化工序。第四段净化添加锌粉去除残 Cd,通过压滤机进行液固分离,合格液体送至电解工序,渣送至综合回收工序。详细工艺流程见图 2。

3.2 萘酚除钴净化工艺操作条件

萘酚除钴净化工艺操作参数见表 2。

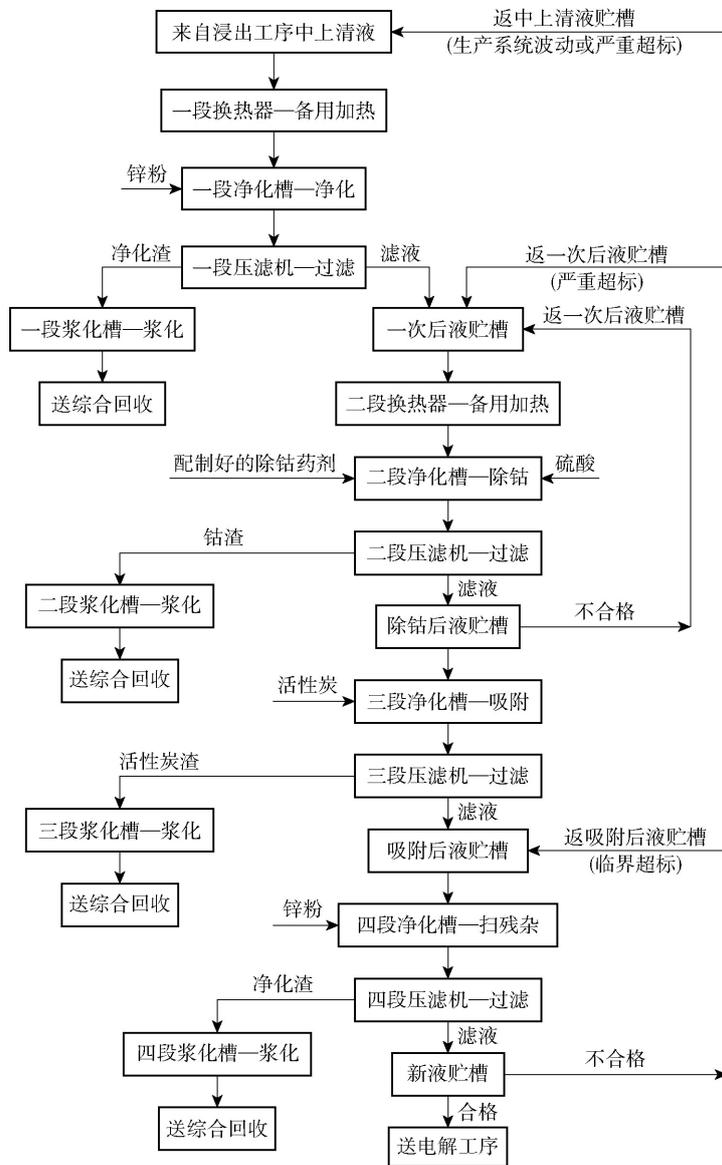


图 2 萘酚除 Co 净化工艺流程图

表2 萘酚除钴净化工艺操作参数

项目	第一段 除铜镉	第二段 除钴	第三段 吸附	第四段 除残镉
温度/℃	65~85	65~78	自然温度	自然温度
pH	—	4.0~4.5	—	—
添加剂	锌粉	萘酚、氢氧化钠、 亚硝酸钠、硫酸	活性炭	电炉锌粉
搅拌方式	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌
作业时间/min	120	120	75	75

3.3 问题及措施

1) 受原料变化,中上清液含 Ni 高达 80~150 mg/L,系统除 Ni 困难,新液含 Ni 超标。措施:①一段净化增加锌粉用量,并提高反应温度至 85℃,并按照 4~8 g/m³ 加入铈盐协助除 Ni,将一次后液 Ni 含量控制在 10 mg/L 以下;②四段净化将吹制锌粉更换为活性较高的电炉锌粉,保证新液含 Ni 达到 1.5 mg/L 以下;③开启中上清液过滤,可有效降低 Fe 含量,提高锌粉除杂效果;④在三段净化槽添加活性炭同时添加 1.0~1.5 kg/m³ 电炉锌粉除 Ni。

2) 系统除 Co 困难。措施:①检测一次后液 Fe 含量,如 Fe 含量在 25 mg/L 以上,需提高亚硝酸钠使用量,按照大于萘酚加入量的 0.8 倍加入;②开启中上清液过滤,可有效降低 Fe 含量,如中上清液过滤全部开启,一次后液含 Fe 仍高,需联系浸出工序控制 Fe²⁺ 含量;③检测除 Co 系统 pH 值,将 pH 保持在 3.8~4.4;④将一次后液 Cd 含量控制在 80 mg/L 以下。

3) 四段净化除 Cd 困难,新液含 Cd 超标。措施:①检测反应槽内液体 Cd 含量,如反应槽内除 Cd 困难,立即检测锌粉情况,并使用粒度较细、反应速度较快的电炉锌粉;②检查压滤机是否存在“跑浑”现象并及时处理,及时卸渣防止 Cd 复溶,一般卸渣时间为 1.5 h 左右,不超过 2 h。

4) 一段净化 Cd 复溶严重,一次后液含 Cd 超标。措施:①一段尾槽使用粒度相对较粗的吹制锌粉,可有效抑制 Cd 复溶,在同等工况条件下,通过现场试验对比发现,相比使用电炉锌粉,一次后液含 Cd 下降 37 mg/L;②根据现场实际情况,除 Cd 时间约为 1.2 h,如生产流量较小,尾槽应适当增加锌粉使用量。

为保证系统稳定运行,采取了监控锌粉及辅料

质量措施,具体要求:①吹制锌粉重点关注指标要求 Zn_总 ≥ 95%, Zn_{可溶} ≥ 92%; 粒度 +80 目 < 10%, -100 目 ~ +300 目 > 85%; 比重 3.0~3.5 g/mL; ②电炉锌粉重点关注指标要求 Zn_总 ≥ 93% Zn_{可溶} ≥ 90%; 粒度 +80 目 < 1%, -300 目 > 85%; 比重要求 2.0~2.6 g/mL; ③萘酚、活性炭除检测要求指标外,需进行阴极锌析出小实验,实验结果显示正常后方可使用。

3.4 生产实践小结

萘酚除钴工艺除 Co 效果较好,除 Co 系统稳定,且现场操作简单,通过液体颜色变化即可判断液体中 Co 是否除去。但是萘酚除钴工艺仅对除 Co 有效,对其他杂质元素无效,如硫酸锌中 Fe、Ni、As、Ge 等杂质元素含量较高时,仍需采取其他措施进行去除。

4 新药剂除钴净化工艺

4.1 工艺流程

净化工序采用三段净化工艺,第一段净化加锌粉除 Cu、Cd,通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,液体进入第二段净化工序。第二段净化添加锌粉除残 Cd,通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,液体进入第三段净化工序。第三段净化添加新药剂除钴,通过压滤机进行液固分离,渣输送至综合回收工序,合格液体送至电解工序。详细工艺流程见图 3。

4.2 新药剂除钴工艺净化操作条件

新药剂除钴净化工艺参数见表 3。

表3 新药剂除钴净化工艺操作参数

项目	第一段 除铜镉钴	第二段 除残镉	第三段 新药剂除钴
温度/℃	70~85	自然温度	70~82
pH	—	—	4.0~4.5
添加剂	锌粉	锌粉	新药剂、硫酸
搅拌方式	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌
作业时间/min	120	75	120

4.3 问题及措施

1) 受原料变化的影响,中上清液含 Ge 高达 0.13~0.2 mg/L,系统除 Ge 困难。采取措施:①一段净化反应时间需控制在 2 h 以上(3 个反应槽),反应温度为 85~90℃;②二段净化使用电炉锌粉,

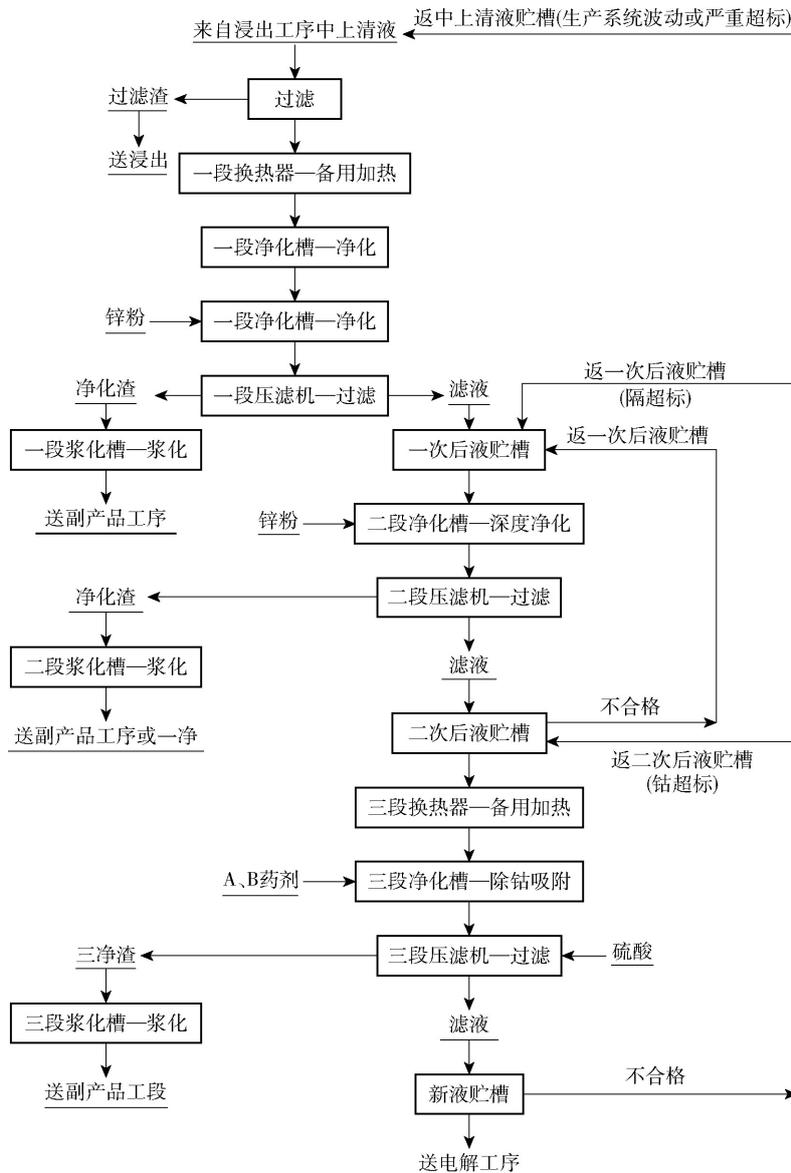


图3 新药剂除Co净化工艺流程图

添加硫酸铜(1.5 kg/h)和铈盐(2~4 g/m³液体)除Ge,同时也可适当降低锌粉用量;③一次后液Ge控制在0.04 mg/L以下,如超标及时停车,在反应槽内补加锌粉和铈盐,二次后液Ge控制在0.03 mg/L以下,如超标及时停车,在反应槽内补加锌粉、硫酸铜和铈盐。

2)系统除Co困难。采取措施:①检测一次后液Fe含量,如Fe含量在20 mg/L以上,需提高亚硝酸钠使用量,按照Co含量的3倍以上加入;②开启中上清液过滤,可有效降低Fe含量,如中上清液过滤全部开启,一次后液含Fe仍高,需联

系浸出工序控制Fe²⁺含量;③检测除Co系统pH值,pH值保持4.0~4.5;④将二次后液Cd含量控制在5 mg/L以下;④新型除钴药剂纯度需大于99.5%,既要保证除Co效果,又要避免带入杂质影响阴极锌板面。

3)中上清液过滤困难。采取措施:①在压滤机滤布上布置木质活性炭,有助于底渣成形,利于过滤;②提高中上清液温度至85℃,改善过滤性能;③中上清液过滤机使用过滤效果相对比较好的丙纶复丝材质滤布;④联系浸出工序适当降低絮凝剂使用量,降低中上清液黏度。

为保证生产系统稳定运行,采取了辅料质量控制措施,具体要求:①新型除钴药剂纯度需大于99.5%,到货后需进行阴极锌析出小实验,实验结果显示正常后方可使用;②用于中上清液过滤的活性炭主要作用是助滤,可采用碘值低、价格便宜的活性炭,特别注意在使用前必须做阴极板析出试验,确认阴极锌析出正常后方可使用。

4.4 生产实践小结

新药剂除钴工艺除杂广泛,不仅除 Co 效果较

好,同样对硫酸锌中其他杂质元素(如 Fe、Ni、Cd、Cu 等)去除效果也较好,且此工艺现场操作简单,生产连续稳定。

5 锌粉单耗与加工成本对比

5.1 锌粉单耗

三种净化工艺锌粉使用单耗对比见表4。由表4可以看出,新型药剂除钴净化法锌粉单耗明显低于另外两种净化工艺。

表4 几种净化工艺实际锌粉单耗对比

流程类别	锌粉单耗(吨阴极锌)/kg·t ⁻¹	备注
铈盐除钴净化法	86~93	系统 Co 波动频繁,开停车频繁,适当增减锌粉加入量
β-萘酚除钴净化法	45~55	根据中上清含 Ni 变化(80~150 mg/L)和阴极锌板面变化实际生产情况,适当增减锌粉加入量
新型药剂除钴净化法	40~50	根据中上清含 Co 变化(0.08~0.2 mg/L)的影响和阴极锌板面变化实际生产情况,适当增减锌粉加入量

5.2 主要加工成本对比

三种净化工艺的主要加工成本对比见表5。由

表5可看出,新药剂工艺成本明显低于另外两种净化工艺。

表5 几种净化工艺重点加工成本对比表

消耗材料名称	单价/元·t ⁻¹	两段高温铈盐除钴		β-萘酚除钴		新型药剂除钴	
		数量/kg	金额/元	数量/kg	金额/元	数量/kg	金额/元
萘粉	15 000	59.304	889 560	74.13	1 111 950	0	0
亚硝酸钠	3 300	43.292	142 863.6	51.844	171 085.2	15	49 500
氢氧化钠	3 200	10.082	32 262.4	25.578	81 849.6	—	—
活性炭	10 930	9.038	98 785.34	20.714	226 404.02	—	—
活性炭(碘值低)	3 500	—	—	—	—	22.8	79 800
铈盐	66 342	1.095	72 644.49	—	—	—	—
蒸汽量	80	11 867.71	949 416.48	6 098.01	487 840.8	4 709.73	376 778.4
用电量	0.42	483 837	203 211.54	479 620	201 440.4	403 565	169 497.3
新药剂	6 200	—	—	—	—	90.9	563 580
合计	—	—	2 388 743.85	—	2 280 570.02	—	1 239 156
当月阴极锌产量	—	—	9 676.745	—	9 676.745	—	9 225.786
吨锌成本(吨阴极锌)/元·t ⁻¹	—	—	246.85	—	235.68	—	134.31

5.3 效益分析

通过对比几种净化除钴加工成本可知,新型药剂除钴工艺相比高温铈盐除钴工艺的加工成本降低112.54元/t,比萘酚除钴工艺的加工成本降低101.37元/t。

6 结论

巴紫锌业锌冶炼采用的原料特点为铁高、钴高、硫高、锌低,产出的中浸上清液含钴高达50~100 mg/L,为控制成本,巴紫锌业对铈盐、β-萘酚、

新型药剂除钴工艺进行了探索实践,得出以下结论。

1) 锑盐除钴净化方法在生产实际过程中 Co 含量波动频繁,除 Co 不稳定,锌粉用量加大,且现场操作难度大,其适合于 Co 含量较低的硫酸锌净化。

2) 萘酚除钴净化法除 Co 效果较好,系统稳定且现场操作简单,但该方法仅对除 Co 有效,对其他杂质元素无效,当硫酸锌溶液中 Fe、Ni、As、Ge 等杂质元素含量较高时,仍需采取其他措施进行去除。

3) 新药剂除钴净化方法除杂广泛,不仅除 Co 效果较好,同样对硫酸锌中其他杂质元素去除效果也较好,如 Fe、Ni、Cd、Cu 等,且此工艺现场操作简单,生产连续稳定。

4) 三种除钴净化方法中,新型药剂除钴净化方法

锌粉单耗最低,生产吨阴极锌消耗锌粉40~50 kg,接近锑盐除钴净化法消耗量的一半;该方法加工成本也最低,生产吨阴极锌消耗新型药剂的成本为134.31元,比另外两种除钴净化方法低100元以上。

[参考文献]

- [1] 曹为民. 砷盐和锑盐净化除钴的探讨[J]. 湖南有色金属, 2001(S1): 17-18, 22.
- [2] 刘自力. 硫酸锌溶液深度净化除钴的现状与发展[J]. 云南冶金, 2003(3): 16-21.
- [3] 马杨辉. 湿法炼锌锌粉锑盐除钴的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2005, 34(1): 22-23.
- [4] 汪九初. 湿法炼锌新型除钴剂除钴的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2019(6): 30-31.
- [5] 任杰. 湿法炼锌溶液净化工序除钴的研究[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(1): 68-70.

Production practice of several cobalt removal and purification processes of zinc hydrometallurgy

WU Fei

Abstract: Raw materials for zinc smelting used by Bayannaer Zijin Nonferrous Metal Co., Ltd. are characterized by a high content of Fe, Co and S and a low content of Zn. Supernatant produced from neutral leaching contains a high content of cobalt up to 50~100 mg/L. In order to control the cost, the company makes an exploration of the cobalt removal process by antimony salt, β -naphthol and new reagent and draws a conclusion as follows. During the practical production, cobalt removal and purification process by antimony salt is characterized by a frequent fluctuation of cobalt content, unstable cobalt removal, larger consumption of zinc powder and great difficulty in on-site operation. Hence it is suitable for zinc sulfate purification process with a low cobalt content. Cobalt removal and purification process with naphthol shows a good effect, with stable system and simple on-site operation, but it only works for cobalt removal rather than other impurity elements. When impurity elements such as Fe, Ni, As and Ge in the zinc sulfate solution are at a high content, it is still necessary to take other measures for removal. Cobalt removal process with new reagent can remove miscellaneous impurities, which not only yields a good cobalt removal result but also works well for other impurity elements in the zinc sulfate solution with simple on-site operation and continuous and steady production. Among three purification processes, the last one features the minimum unit consumption (cathode zinc per ton) of zinc powder and processing cost.

Key words: zinc hydrometallurgy; impurity element; cobalt removal and purification process by antimony salt; cobalt removal and purification process with naphthol; cobalt removal and purification process with new reagent; unit consumption of zinc powder; cost of processing plant