

B除钴剂除钴机理及其在净化除钴中的应用

彭造伟, 刘文生

(西部矿业股份有限公司锌业分公司, 青海 西宁 811605)

[摘要] 青海某企业采用氧压浸出工艺炼锌, 净化工序采用逆向铋盐法, 吨锌锌粉消耗约 70 kg, 为降低净化工艺锌粉单耗, 该企业引进 B 除钴剂进行除钴。B 除钴剂主要成分为铋盐、砷盐及单宁化合物, 在合适的条件下可以持续稳定除钴。在净化前液中保留 200 ~ 300 mL/L 镉的前提下, 控制反应条件温度 83 ℃、时间 2 h、B 除钴剂加入量为 0.03 kg/m³、电解废液加入量为 3 L/m³ 可以达到较优结果。工业应用表明, 采用 B 除钴剂除钴吨锌锌粉用量相比逆向铋盐法可节约 15 kg。B 除钴剂相对于传统的除钴剂有着很好的经济效益, 而且可达到深度净化除钴的目的, 值得推广。

[关键词] 湿法炼锌; 净化工序; B 除钴剂; 铋盐; 砷盐; 单宁化合物; 锌粉单耗; 净化成本

[中图分类号] TF813; TF803.2⁺5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0029-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2021.06.006

湿法炼锌过程中, 净化过程对电解析出锌片的质量影响巨大^[1]。锌精矿中除了主要金属锌以外, 常伴生微量的铜、镉、钴、镍、铟、银、锗等成分。在浸出过程中, 钴的浸出率一般在 85% ~ 95%。钴在电解过程中对锌片的返溶烧板最为常见, 尤其是电解液中含有微量的锗离子, 使得钴的烧板更加严重^[2]。常规除钴法有: 铋盐法、砷盐法、黄药法、 β 萘酚法等^[3-5], 目前这些方法均有应用。铋盐法除钴较为成熟, 但是钴的返溶比较明显; 砷盐除钴由于其具有剧毒性, 同时在反应中带入新的杂质, 应用较少; 黄药法除钴在反应过程出现大量的黄烟, 同时带入有机物, 需要后期去除, 因此使用范围不广; β 萘酚法在除钴过程中反应较快, 但在使用过程中需要提前将 β 萘酚与硝酸盐进行反应生成 α -亚硝基- β 萘酚, 而且溶液中的 NO₂⁻ 不稳定, 每次使用需要现制备, 应用不够方便, 同时 β 萘酚属于有机物, 在除钴后需要对有机物去除, 所以适用范围有限^[6]。

青海某企业拥有产能 10 万 t/a 的氧压浸出炼

锌工艺冶炼系统, 原先采用逆向铋盐法净化工艺, 吨锌锌粉消耗约 70 kg, 为降低净化工艺锌粉单耗, 该企业引进新型除钴剂(以下简称“B 除钴剂”)除钴。通过小试及现场工业化应用后发现, B 除钴剂使用过程稳定、安全、锌粉消耗量低。

本文对 B 除钴剂的除钴原理进行了阐述, 并对其净化除钴的效果进行了条件试验, 还对其在湿法炼锌生产过程中的应用情况进行了介绍, 以期同类企业的净化除钴工艺改进提供参考。

1 B 除钴剂净化除钴原理及工艺流程

湿法炼锌净化工艺过程中, 依照能斯特方程, 钴、镍的标准还原电位分别是 -0.277 V 和 -0.23 V, 理论上很容易被锌粉置换^[8], 但是因为其本身浓度小, 以及受氢超电压的影响, 钴、镍的净化相对比较困难。

1.1 铋盐除钴

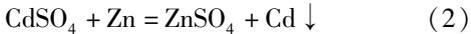
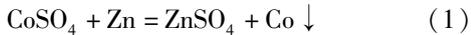
湿法炼锌除钴原理是使用锌粉置换硫酸锌溶液中的钴离子, 锌粉置换除钴过程中, 由于二价钴还原有较高的超电压, 应用过程中难以达到深度净化除去的目的, 所以加入铋盐(或砷盐, 但砷盐毒性大, 现在用的较少)做活化剂, 其目的是降低其超电压, 使钴易被置换除去。操作通常是一段低温(65 ~ 70 ℃)加锌粉置换除铜、镉; 除铜、镉后的液体再进行二段净化, 二段净化在较高温度下(80 ~ 85 ℃)加

[收稿日期] 2021-06-30

[作者简介] 彭造伟(1988—), 湖南邵阳人, 本科, 冶炼中级工程师, 从事湿法炼锌研究及管理工作。

[引用格式] 彭造伟, 刘文生. B 除钴剂除钴机理及其在净化除钴中的应用[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 29-33.

锌粉与锑活化剂除钴、镍及其他杂质。为降低新液含杂量及达到深度净化的目标,一般采取三段除残镉,将溶液中的返溶镉及二净未除尽的镉进一步去除。除钴反应原理见式(1)~(2)^[7]。



1.2 新型 B 除钴剂的除钴原理

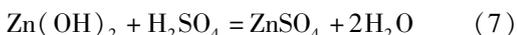
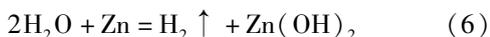
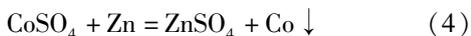
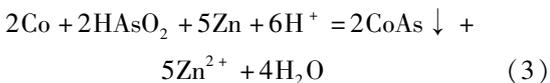
B 除钴剂是在砷盐和锑盐的除钴机理上研发而成的,主要成分为锑盐、砷盐及单宁化合物,是锑盐深度净化法的延伸。

锑盐的主要作用是减少由于除钴过程中酸加入量过多溶解的钴,锑盐作为活化剂可降低钴的超电势,使钴容易被锌置换。

微量的单宁酸可去除溶液中的锑离子,可有效降低锑在除钴过程中造成的钴复溶。当锑浓度达到 3~5 mg/L 时,锑离子与锌粉反应迅速并且形成锑单质,锑与钴形成原电池加速除钴合金的反溶,不利于除钴反应的稳定^[9-10]。

B 除钴剂在除钴过程中需要将 Cd 保持在一定的浓度,同时在反应过程中需要添加一定量的硫酸。硫酸镉与锌粉反应过程中会析出单质镉,镉与锌粉发生微电池反应生成 Cd-Zn 合金,Cd-Zn 的电位差比 Co-Zn 微电池的电位差大,从而使得钴容易在微电池阴极上放电还原,形成 Zn-Cd-Co 合金,但是这种合金极不稳定,在加入砷盐后形成 As-Zn-Co-Cd 合金沉淀下来。

B 除钴剂在除钴过程中发生的主要反应见式(3)~(7)。

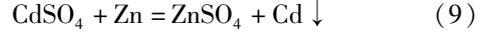
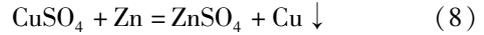


B 除钴剂除钴工艺持续稳定除钴的主要机理:砷盐一方面可以除钴,同时也保证除钴过程中降低锌粉单耗;锑盐可以防止除钴过程中钴的反溶,加强残钴的去除;单宁酸通过沉锑杜绝除钴过程中锌粉置换锑,也降低锑对钴的溶解;废酸的加入可将碱式锌溶解为硫酸锌;净化前液中保留适量的镉可以形成 Cd-Zn 合金,加速钴的去除。

1.3 净化除钴工艺流程

1.3.1 一段净化

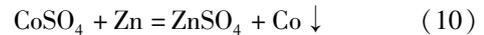
一段净化为低温锌粉置换除铜镉,可除去绝大部分铜、镉,化学反应见式(8)、式(9)^[7]。



一段净化反应温度为 65~70℃,将除铁后液连续加入净化搅拌槽内,锌粉的加入采用连续均匀加入,净化后的料浆使用厢式压滤机进行固液分离,获得的铜镉混合渣进行铜镉分离回收有价金属,滤液进行二段净化作业。

1.3.2 二段净化

将一净滤液温度加热至 80~85℃,然后导流进入二段搅拌槽内,加入锌粉和 B 除钴剂进行二段净化除去镍钴,在一段过程中残留镉约为 0.2 g/L 左右,钴离子在 B 除钴剂的作用下,借助于微电池化学作用,使其更彻底地被锌粉置换出。除铜镉反应见上文式(8)~(9),除钴反应见式(10)^[7]。



反应结束后将二段矿浆进行固液分离,溶液进行三段净化深度除残镉及其他杂质,滤渣进行钴回收。

1.3.3 三段净化

三段净化主要是除去残留的镉和锑等残留杂质。三段净化为低温净化,净化温度 55℃左右,反应时间约 45 min,在三段净化槽内加入锌粉进一步除余镉。反应结束后进行固液分离,滤液即为合格新液,可进行电解沉积锌作业,滤渣回收镉,主反应同式(9)^[7]。

1.3.4 除 Ca、Mg

根据 Ca、Mg 硫酸盐不同温度下溶解度不同,并且在低温下容易结晶的特点,将三段压滤后液经冷却使其结晶沉淀予以除去。

2 试验原料及方法

2.1 试验原料

试验采用青海某锌厂一段净化除铜、镉液作为试验的净化前液,其成分含量如表 1 所列,锌粉采用电炉锌粉,主要粒度分布及成分见表 2。

表 1 一净后液的主要成分 g/L

成分	Zn	Cu	Co	Ni	Cd
含量	158.4	0.56	0.019	0.23	0.42

表2 电炉锌粉的主要成分

%

分析项	成分/%						粒度/ μm		
	Zn _总	Zn	Pb	Fe	Cl	F	≤ 150	75 ~ 150	< 75
数值	94.82	88.42	0.56	0.58	0.31	0.01	2.46	6.83	91.78

注: Zn_总表示锌粉含锌总量

2.2 试验及分析方法

2.2.1 试验方法

量取一净滤液 1 L, 在锌粉定量条件下进行, 考察电解废液加入量、B 除钴剂加入量、反应温度及反应时间等因素对一段净后液除钴效果的影响。

2.2.2 分析方法

化验滤液中的 Cu、Co、Cd、Ni 的含量。

1) 钴的测定。采用亚硝基一红盐显色法, 测定仪器采用 722 分光光度计。

2) 铜的测定。采用苯丙酮显色分光光度法, 测定仪器采用 722 分光光度计。

3) 镉的测定。采用 EDTA 络合滴定法。

4) 镍的测定。采用氨性底液示波极谱法, 测定仪器采用 JP-2 型示波极谱仪。

3 试验结果及分析

3.1 反应温度对除钴效果的影响

控制试验条件: B 除钴剂加入量 0.03 g/L (B 除钴剂在一净后液中加入); 电解废液加入量 3 mL/L (电解废液与一净后液体积比); 搅拌速度 120 r/min; 反应时间 2 h。反应温度分别设置为 55 °C、60 °C、65 °C、70 °C、75 °C、80 °C、83 °C、85 °C、88 °C, 考察温度对一段净化除钴的影响, 试验结果见图 1。

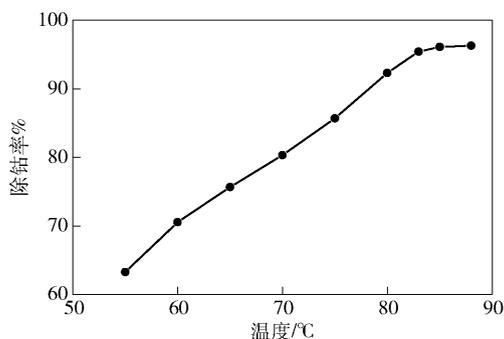


图1 反应温度对 B 除钴剂除钴效果的影响

从图 1 可知, 在其他反应条件不变时, 随着反应温度的升高, 一净后液除钴效率不断增强。温度超过 80 °C 后, 溶液的除钴率可达到 90% 以上, 温度控

制超过 83 °C 后, 溶液的除钴效果变化不大。选择较佳反应温度为 83 °C。

3.2 反应时间对除钴效果的影响

控制试验条件: B 除钴剂加入量 0.03 g/L; 电解废液加入量 3 mL/L; 搅拌速度 120 r/min; 反应温度控制为 83 °C。反应时间分别设置为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h, 考察反应时间对一段净化除钴的影响, 试验结果见图 2。

从图 2 可知, 当一段后液在其他反应条件不变时, 随着反应时间的延长, 除钴后液含钴量开始降低而后逐渐升高。最佳的反应时间为 2 h, 反应时间延长, 钴的返溶会加重。

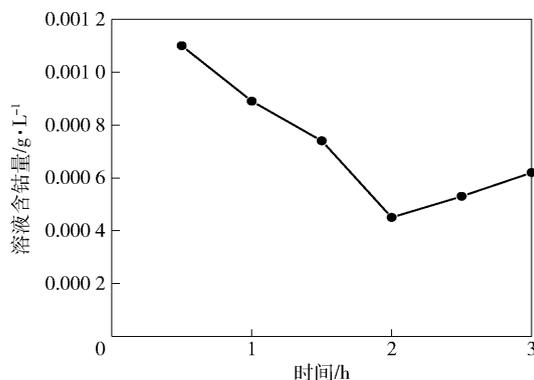


图2 反应时间对 B 除钴剂除钴效果的影响

3.3 B 除钴剂加入量对除钴效果的影响

控制试验条件: 电解废液加入量 3 mL/L; 搅拌速度 120 r/min; 反应温度 83 °C; 反应时间 2 h。除钴剂加入量分别设置为 0.004 g/L、0.008 g/L、0.01 g/L、0.02 g/L、0.03 g/L、0.04 g/L、0.08 g/L、0.1 g/L, 考察 B 除钴剂加入量对一段净化除钴的影响, 试验结果见图 3。

由图 3 可知, 当一段后液在其他反应条件不变时, 随着 B 除钴剂加入量的增加, 除钴后液含钴量开始逐渐降低而后趋于平缓, 因此 B 除钴剂较佳用量为 0.03 g/L。

3.4 电解废液加入量对除钴效果的影响

控制试验条件: B 除钴剂加入量 0.03 g/L; 搅拌

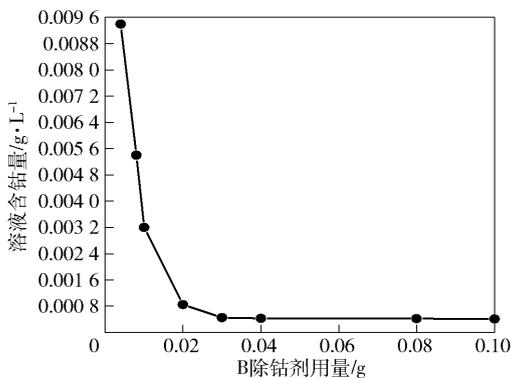


图3 B除钴剂用量对除钴效果的影响

速度 120 r/min; 反应温度 83 ℃; 反应时间 2 h。分别设置电解废液加入量为 1 mL/L、2 mL/L、3 mL/L、4 mL/L、5 mL/L、6 mL/L, 考察电解废液加入量对一段净化除钴的影响, 试验结果见图 4。

由图 4 可知, 当一净后液在其他反应条件不变时, 随着废酸加入量的增加, 除钴后液含钴量开始降低而后逐渐升高。最佳的电解废液加入量为 3 mL/L, 废酸加入量增加会导致钴的返溶加剧。

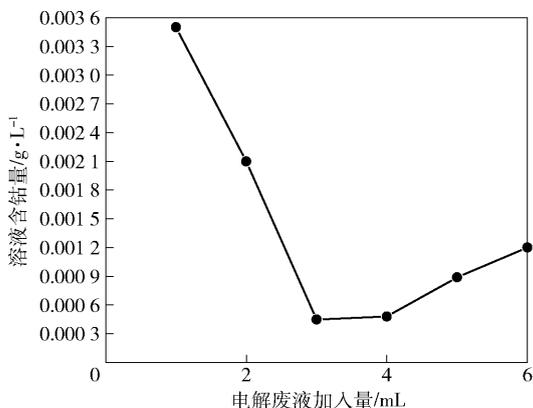


图4 废酸用量对除钴效果的影响

3.5 镉离子对除钴效果的影响

控制试验条件: B 除钴剂加入量 0.03 g/L; 搅拌速度 120 r/min; 反应温度 83 ℃; 反应时间 2 h; 电解废液加入量 3 mL/L。分别配置镉含量为 20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、600 mg/L、700 mg/L、800 mg/L、900 mg/L、1 000 mg/L 的一段后液, 考察溶液含镉量对一段净化后液除钴的影响, 试验结果见图 5。

由图 5 可知, 当一净后液在其他反应条件不变时, 溶液中钴含量随着镉含量的提升逐渐降低, 而当溶液中的镉含量超过 200 mg/L 后, 钴含量逐渐升

高。除钴过程一净后液最佳的镉含量为 200 ~ 300 mg/L。溶液中镉离子可减少锌粉置换中碱式硫酸锌包裹锌粉, 同时镉离子与锌粉反应生成 Zn-Cd 合金, 加速钴的置换^[11]。

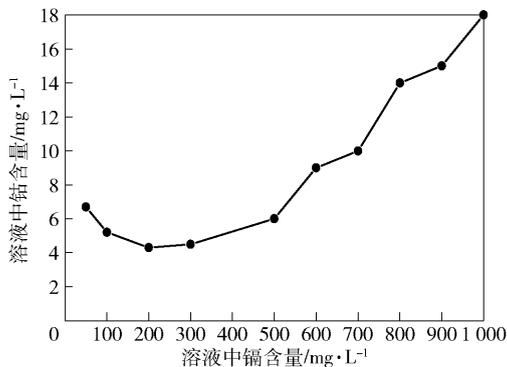


图5 溶液含镉量对除钴效果的影响

4 工业应用效果

在工业应用时, 采用小试获得较佳工艺参数: 反应温度 83 ℃, 反应时间 2 h, B 除钴剂用量为 0.03 kg/m³, 电解废液加入量为 3 L/m³, 一段后液镉含量为 0.2 ~ 0.3 g/L。净化工序一段采用锌粉除铜、镉(除后液含镉约为 0.2 ~ 0.3 g/L), 二段采用 B 除钴剂和锌粉除钴, 三段除残镉。通过为期半年的工业应用跟踪, 净化工序三段净化后总锌粉单耗从 70 kg/t·Zn 降至 55 kg/t·Zn 以下, 降低了净化除钴过程的成本, 同时在使用过程中除钴稳定性较前期采用铈盐除钴法较为突出, 钴指标的复溶现象明显降低。

前期生产中采用逆向铈盐法除钴。在一段进行除钴, 主要工艺条件为反应温度 80 ~ 85 ℃, 反应时间为 1.5 ~ 2 h, 反应过程中除铁后液加入铈盐量约为 10 g/m³; 二段除铜镉及残余钴; 三段为除残镉。总锌粉单耗约为 70 kg/t·Zn。

5 结论

本文对 B 除钴剂的除钴原理进行了阐述, 并根据青海某企业的生产参数对其净化除钴的效果进行了条件试验, 对应用情况进行了介绍, 得出以下结论。

1) B 除钴剂主要成分为铈盐、砷盐及单宁化合物, 该工艺可以持续稳定除钴的主要机理为: 砷盐一方面可以除钴, 另一方面可以在除钴过程中降低锌粉单耗; 铈盐可以防止除钴过程中钴的反溶, 加强残

钴的去除;单宁酸通过沉钴杜绝除钴过程中锌粉置换钴,也降低钴对钴的溶解;废酸的加入可将碱式锌溶解为硫酸锌;净化前液中保留适量的镉可以形成Cd-Zn合金加速钴的去除。

2) 新型B除钴剂的使用工艺条件为:反应温度83℃,反应时间2h,B除钴剂加入量为0.03 kg/m³,电解废液加入量为3 L/m³。

3) 采用B除钴剂除钴吨锌锌粉用量相比逆向铈盐法可节约15 kg。

B除钴剂相对于传统的除钴剂有着很好的经济效益,而且可达到深度净化除钴的目的,值得推广。

[参考文献]

[1] 朱玉平. 湿法炼锌贫镉液K试剂除钴新方法的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
[2] 彭造伟,陈昭云. 锌电积过程降低电能消耗的研究[J]. 金属材料与冶金工程,2017(2):53-58.

[3] 朱国邦,钱建波,罗文波,等. 硫酸锌溶液净化新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2016(2):10-13.
[4] 刘永帅. 湿法炼锌净化除钴工艺现状及发展趋势[J]. 矿冶,2012,21(3):65-69.
[5] 张博亚,王吉坤,张旭. 湿法炼锌过程中贫镉液除钴的研究[J]. 中国有色冶金,2006,35(5):30-32.
[6] 孙明生,刘三平. 湿法炼锌中β-萘酚除钴的工业应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2008(2):6-9.
[7] 北京有色设计研究总院. 重有色金属冶炼设计手册:铜镍卷[M]. 北京:冶金工业出版社,1996.
[8] 唐长斌,薛娟琴. 冶金电化学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2013.
[9] 王侃,王吉坤,杨大锦. 高锗硫酸锌溶液除钴试验研究[J]. 云南冶金,2008,37(4):28-30.
[10] 雷霆,张玉林,王少龙,等. 钴的提取方法[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
[11] 曾桂生,谢刚,杨大锦,等. 镉离子对硫酸锌溶液除钴的影响及机理探索[J]. 科学技术与工程,2005,5(13):872-875.

The working mechanism of B cobalt removal reagent and its application

PENG Zao-wei, LIU Wen-sheng

Abstract: In a POX leaching zinc refinery in Qinghai province, reversed antimonite salt method was used for purification. For each ton of zinc produced about 70 kg of zinc dust was consumed. To reduce zinc dust consumption rate, the refinery introduced B cobalt removal reagent. The B reagent comprises mostly of antimonite salts, arsenic salts, and tannin compounds, in appropriate conditions the reagent can remove cobalt consistently. With Cd concentration at 200~300 mL/L in the purification feed, it was found that satisfactory results can be achieved when the reaction takes place at 83℃ for 2 hours, with B reagent dosed at 0.03 kg/m³ and spent electrolyte fed at 3 L/m³. Industrial applications have show that using B reagent for Co removal can reduce zinc dust consumption per ton of zinc produced by 15 kg compared with the reversed antimonite salt method. It is thus concluded that in comparison with conventional cobalt removal reagents, the B Co removal reagent yields better economic outcome and at the same time produces good Co removal efficiency, hence worthy of promotion.

Key words: hydrometallurgical zinc refining; purification; B cobalt removal reagent; antimonite salt, arsenic salt; tannin compounds; zinc dust consumption rate; purification cost