

锌粉在锑盐净化除钴生产中的工艺参数优化试验^①

周科华

(深圳市中金岭南有色金属股份有限公司, 广东 深圳 518040)

摘要:以吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉为研究对象,考察了不同锌粉在锑盐净化除钴工艺中锌粉用量、反应时间、反应温度、铜和钴物质的量比、锑和钴物质的量比对除钴效果的影响。结果表明,按铜和钴物质的量比 5.0 加入硫酸铜、锑和钴物质的量比 0.5 加入酒石酸锑钾,在反应温度 90 ℃、反应时间 90 min、转速 300 r/min、锌粉加入量 2 g/L 条件下,4 种锌粉实际除钴率分别为 95.73%、96.15%、95.94% 和 94.87%,除钴效果依次为:电炉锌粉>合金锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉。

关键词: 锑盐净化法; 除钴; 锌粉; 锌冶炼

中图分类号: TF803

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.025

文章编号: 0253-6099(2023)04-0115-04

Parameters Optimization Test of Cobalt Removal with Zinc Powder by Arsenic Trioxide Purification Process

ZHOU Kehua

(Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonferrous Metals Co Ltd, Shenzhen 518040, Guangdong, China)

Abstract: Blown zinc powder, electric furnace zinc powder, zinc alloy powder and distilled zinc powder were respectively taken in the test of cobalt removal by arsenic trioxide purification process to investigate influences of several factors on cobalt removal effect, including an adding amount of zinc powder, temperature and time of reaction, a mole ratio of copper to cobalt and a mole ratio of antimony to cobalt. Results show that when copper sulfate is added with copper and cobalt in a mole ratio of 5.0, potassium antimony tartrate is added with antimony and cobalt in a mole ratio of 0.5, a reaction at 90 ℃ for 90 min, with rotation speed of 300 r/min and addition of zinc powder at an amount of 2 g/L, the cobalt removal rates by using 4 different kinds of zinc powder are 95.73%, 96.15%, 95.94% and 94.87%, respectively, indicating the cobalt removal effect of different powder in the following descending order: electric furnace zinc powder > zinc alloy powder > blown zinc powder > distilled zinc powder.

Key words: arsenic trioxide purification process; cobalt removal; zinc powder; zinc smelting

锌是重要的有色金属之一,广泛应用于镀锌、锌基合金、化学制品以及干电池等领域^[1]。目前工业上主要采用湿法工艺冶炼锌。传统的湿法炼锌工艺主要包括锌精矿焙烧、浸出、净化和电积等工序^[2-3]。其中浸出液净化工序作为湿法炼锌工艺中关键环节,在整个生产过程中起到承上启下的作用,净化后新液的质量关系到锌电积的产品质量、电流效率和电积能耗等关键技术指标^[4]。为锌电积提供高质量新液是净化生产的主要目标。

浸出液净化的主要目的是脱除溶液中铜、镉、钴、

镍等杂质元素,其中铜、镉较为容易脱除,但钴的脱除难度较大。工业化应用的除钴方法主要有黄药除钴、锑盐净化除钴、砷盐净化除钴、 β -萘酚除钴;近些年开发了众多有机除钴剂,取得了较好的除钴效果^[4-10]。除此之外,还有合金锌粉除钴法、锡盐净化除钴法等工艺,但应用范围较小,更多停留在理论研究或小型试验阶段^[4]。在锑盐净化除钴工艺中,锌粉作为锑盐净化中的关键物料,其种类、粒度、用量等都会对净化效果有影响。

国内某锌冶炼厂投产运行 15 年,随着产能提升,

① 收稿日期: 2023-03-30

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902802)

作者简介: 周科华(1977—),女,江苏海安人,高级工程师,研究方向为锌湿法冶金及伴生资源回收。

锌精矿原料日趋复杂,系统中杂质累积加速,而脱除能力不足,净化锌粉消耗在 45 kg/t_锌 左右,铈盐净化除钴锌粉消耗偏高。本文研究了不同制备工艺生产的锌粉在铈盐净化除钴工艺中对除钴效果的影响,以期为使用铈盐净化除钴工艺的锌冶炼企业提供技术参考。

1 试验

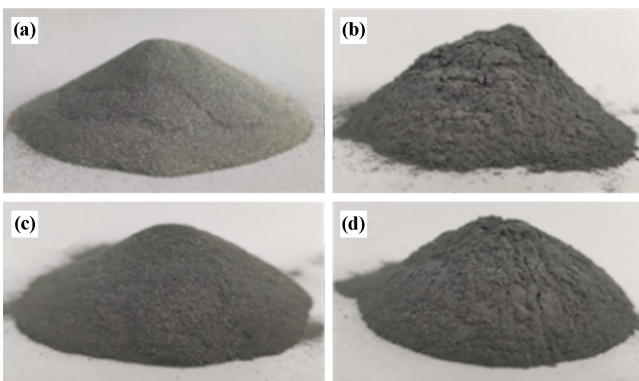
1.1 试验原料及试验设备

1.1.1 原料及试剂

选用4种不同制备工艺得到的锌粉,各锌粉化学成分、比表面积和粒度如表1所示,锌粉外观如图1所示,锌粉电镜照片如图2所示。由表1可知,锌粉样品总锌含量 87.21%~99.16%,有效锌含量 84.41%~97.03%,比表面积 0.401~1.37 m²/g,粒度(d_{50}) 17.6~58.1 μm ,4种锌粉具有较大差异,可能对净化除钴有一定影响。从图1可看出,吹制锌粉颜色更接近锌金属颜色,其余3种锌粉颜色较吹制锌粉颜色更深。从图2可以看到,不同锌粉颗粒大小、形貌都有很大区别,吹制锌粉呈不规则颗粒,其余3种锌粉由不规则粒状和球状颗粒组成,以光滑球形颗粒为主。

表1 锌粉样品主要化学成分、比表面积和粒度

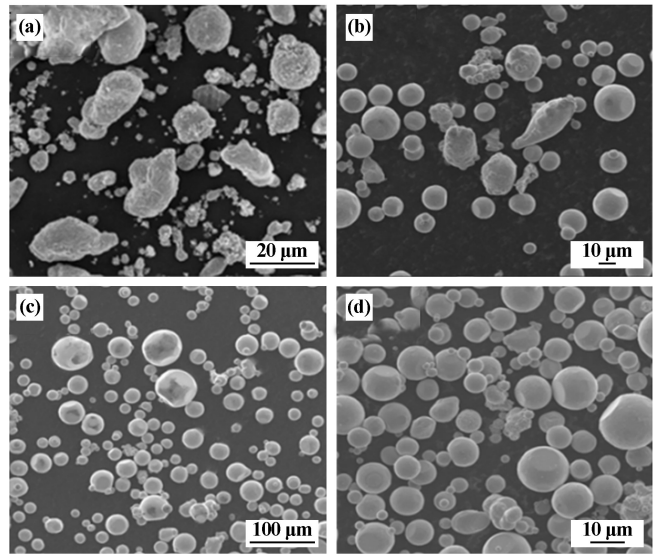
锌粉类别	含量/%			比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	粒度 (d_{50})/ μm
	Zn _(T)	Zn _(有效)	Pb		
吹制锌粉	99.16	97.03	—	0.558	49.8
电炉锌粉	94.59	93.53	0.1	0.401	31.2
合金锌粉	87.21	88.73	2.84	1.19	58.1
蒸馏锌粉	94.13	84.41	0.35	1.37	17.6



(a) 吹制锌粉; (b) 电炉锌粉; (c) 合金锌粉; (d) 蒸馏锌粉

图1 锌粉外观

试验所用硫酸锌溶液,一种取自某锌冶炼厂的除钴前液,另一种为实验室配制的模拟液。除钴前液和配制硫酸锌模拟液主要化学成分如表2所示。其他试验试剂均为分析纯。



(a) 吹制锌粉; (b) 电炉锌粉; (c) 合金锌粉; (d) 蒸馏锌粉

图2 锌粉扫描电镜照片

表2 除钴前液和模拟液主要成分 mg/L

液体种类	Zn	Cd	Cl	Co	Cu	Fe
除钴前液	162 250	15.93	89.54	4.681	8.24	0.12
模拟液	150 000	/	/	6.5	/	/

1.1.2 试验设备及仪器

试验设备及仪器包括电子天平 (ME204E/02, 梅特勒-托利多)、恒温水浴锅 (DFY-10/10, 巩义市予华仪器)、全自动比表面积及孔径分析仪 (QUADRASORB evo, 康塔仪器)、激光粒度仪 (MS2000, 马尔文仪器有限公司)、扫描电镜 (JSM-7900F, 日本电子公司)、搅拌器 (RW20 Digital 数显型, 德国 IKA)、循环水式真空泵 (DF-101S, 巩义市予华仪器)、玻璃器皿、电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP-AES, 斯派克) 等。

1.2 试验原理及试验方法

1.2.1 铈盐净化原理

铈盐净化的实质是利用标准电极电位较负的金属锌置换溶液中标准电极电位较正的金属杂质离子^[11-12]。在本试验中,加入硫酸锌溶液中的铈白或酒石酸铈钾中的 Sb³⁺ 溶解为 HSbO₂ 和 SbO₂⁻,在 Zn-Sb 微电池作用下铈与钴形成金属间化合物,从而使钴富集于渣中,实现除钴。

1.2.2 试验方法

取一定体积含钴硫酸锌溶液加入反应器中,将反应器放入恒温水浴锅中加热,开启搅拌机。待反应器中液体达到设定温度后,加入一定量铈盐和锌粉,开始计时,反应结束后过滤,液固分离。采用 ICP-AES 分析溶液中 Co²⁺ 浓度,计算除钴率。

2 试验结果与讨论

2.1 锌粉用量对除钴效果的影响

采用模拟液 500 mL,按铈与钴物质的量比 0.1 加入酒石酸铈钾、铜与钴物质的量比 6.0 加入硫酸铜,反应温度 90 ℃、反应时间 120 min、转速 300 r/min,加入不同量锌粉,考察锌粉用量对除钴效果的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,4 种锌粉均可以深度脱除溶液中的杂质钴,随着锌粉用量增加,除钴率逐渐升高。锌粉用量 0.5 g/L 时,除钴率低于 35%,说明锌粉用量明显不足;继续增加锌粉用量至 1.0 g/L,除钴率迅速升高,其中电炉锌粉效果优于其他 3 种锌粉,除钴率达到了 86.15%;锌粉用量达到 2.0 g/L 时,吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别为 96.31%、96.15%、96.62% 和 96.30%,除钴后液含 Co 量不大于 0.25 mg/L;继续增加锌粉用量,除钴率增加不明显。综合考虑,选择锌粉用量 2.0 g/L 即可满足要求,此时 4 种锌粉除钴率依次为:合金锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉>电炉锌粉。

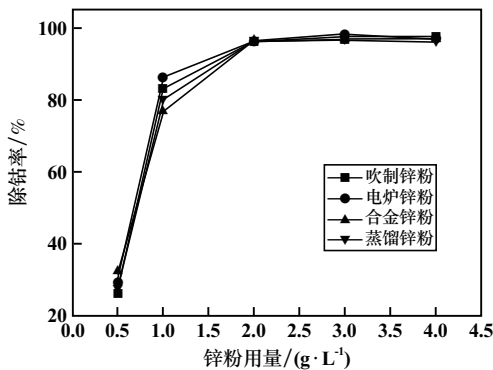


图3 锌粉用量对除钴效果的影响

2.2 反应时间对除钴效果的影响

锌粉用量 2.0 g/L,其他条件不变,考察了反应时间对锌粉除钴效果的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着反应时间增加,溶液中钴浓度逐渐降低,除钴率不断升高,但 4 种锌粉除钴速度有明显差异。反应 20 min 时,电炉锌粉除钴率达到了 78.46%,合金锌粉除钴率仅为 61.54%,这可能与锌粉粒度、比表面积有关;反应时间延长至 90 min 时,吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别达到了 96.77%、98.31%、97.23% 和 98.00%;进一步反应至 120 min 时,电炉锌粉和蒸馏锌粉有复溶情况。综合考虑,反应时间选择 90 min,此时 4 种锌粉除钴率依次为:电炉锌粉>蒸馏锌粉>合金锌粉>吹制锌粉。

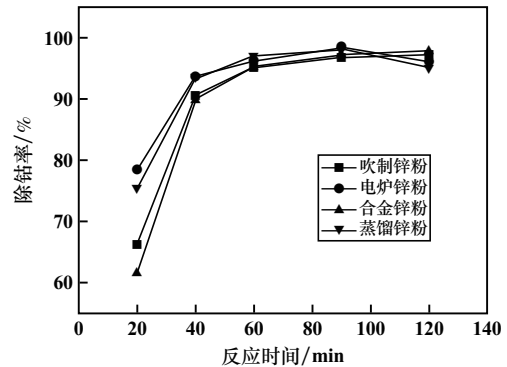


图4 反应时间对除钴效果的影响

2.3 反应温度对除钴效果的影响

反应时间 90 min,其他条件不变,不同反应温度下各类锌粉对除钴效果的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,增加反应温度有利于提高除钴率,50 ℃时的除钴速度明显弱于 70 ℃时,说明除钴反应属于吸热反应。70 ℃时吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别为 95.08%、95.69%、96.15% 和 95.85%,溶液中钴含量分别为 0.32、0.28、0.25 和 0.27 mg/L,未达到预期除钴后液含 Co 不高于 0.25 mg/L 的生产要求;继续升温至 90 ℃,对应的除钴率分别为 97.54%、97.85%、97.69% 和 96.77%,此时溶液含钴分别为 0.16、0.14、0.15 和 0.21 mg/L。综合考虑,反应温度选择 90 ℃,此时 4 种锌粉除钴率依次为:电炉锌粉>合金锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉。

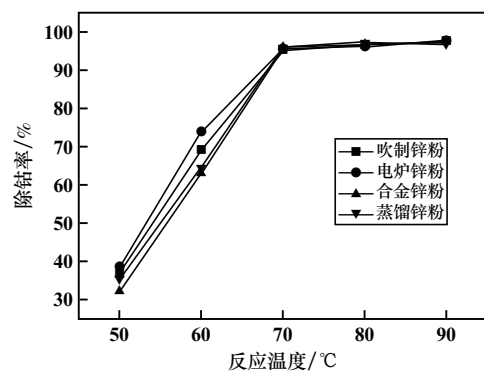


图5 反应温度对除钴效果的影响

2.4 铜和钴物质的量比对除钴效果的影响

反应温度 90 ℃,其他条件不变,考察了铜和钴物质的量比对除钴效果的影响,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,将铜和钴物质的量比控制在一定范围内,4 种锌粉均可有效脱除溶液中的杂质钴,当铜和钴物质的量比为 5.0 时,吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别为 97.23%、97.38%、97.54% 和 97.08%,继续提高铜和钴物质的量比,除钴率均呈逐渐下降的

趋势,当铜和钴物质的量比超过 30 后,钴会出现严重的复溶情况。综合考虑,选择铜和钴物质的量比为 5.0,此时 4 种锌粉除钴率依次为:合金锌粉>电炉锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉。

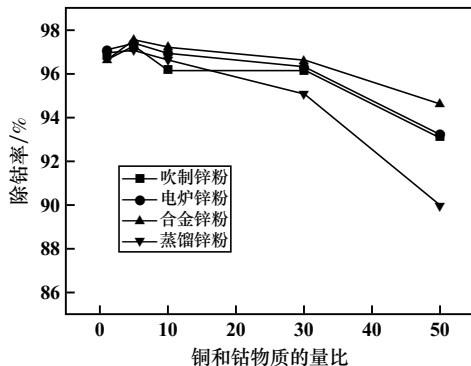


图6 铜和钴物质的量比对除钴效果的影响

2.5 铈离子加入量对除钴效果的影响

铜和钴物质的量比 5.0,其他条件不变,考察了铈和钴物质的量比对除钴效果的影响,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,铈和钴物质的量比的变化对除钴率影响较小,将其控制在合适范围内,4 种锌粉均可有效脱除溶液中的钴,当铈和钴物质的量比为 0.5 时,吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别为 97.54%、97.54%、97.46% 和 97.31%,继续增加铈盐用量,除钴率变化不大,但增加铈盐用量,除钴后液含铈超标,影响溶液质量。综合考虑,铈和钴物质的量比 0.5 为宜,此时 4 种锌粉除钴率依次为:电炉锌粉=吹制锌粉>合金锌粉>蒸馏锌粉。

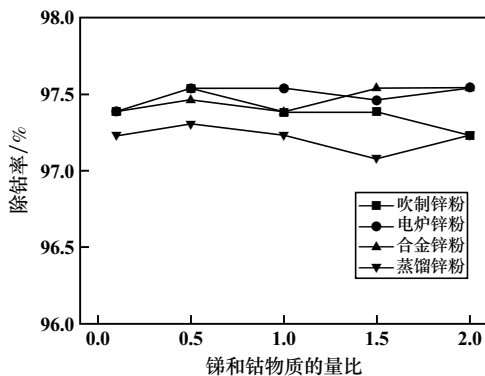


图7 铈和钴物质的量比对除钴效果的影响

2.6 扩大试验

在条件试验基础上,取工厂实际除钴前液 5 000 mL,按铜和钴物质的量比 5.0 加入硫酸铜(包括除钴前液铜含量)、铈和钴物质的量比 0.5 加入酒石酸铈钾(除钴前液中铈含量忽略不计),在反应温度 90 ℃、反应时间 90 min、转速 300 r/min 条件下,分别按照 2 g/L

加入 4 种锌粉,进行扩大试验,结果如表 3 所示。从表 3 可知,在实际含钴溶液中,4 种锌粉均能满足除钴后液含钴量不高于 0.25 mg/L 的要求,除钴效果依次为:电炉锌粉>合金锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉。

表3 除钴扩大试验结果

溶液种类	元素含量/(mg · L ⁻¹)					除钴率/%
	Zn	Cd	Co	Cu	Fe	
除钴前液	162 250	5.93	4.681	8.24	0.12	/
除钴后液(吹制锌粉)	163 100	0.2	0.20	0.03	0.11	95.73
除钴后液(电炉锌粉)	163 200	0.2	0.18	0.02	0.12	96.15
除钴后液(合金锌粉)	162 800	0.2	0.19	0.02	0.11	95.94
除钴后液(蒸馏锌粉)	162 900	0.3	0.24	0.02	0.13	94.87

不同工艺生产的锌粉性能存在一定差异,可能与制备锌粉的原料、锌粉比表面积、粒度有关。相比之下,电炉锌粉具有更高的活性、反应速度快,除钴脱除效果好,但溶液中铜钴比例较高时易造成钴的复溶;合金锌粉因含有一定量铅,可较好地抑制钴的复溶;吹制锌粉采用锌锭制备,通常颗粒较粗,除钴反应速度较慢;蒸馏锌粉有效锌含量较低,除钴效果较差。企业可根据锌粉的特性,结合自身工艺特点,选择不同的锌粉来满足除钴的需求,达到溶液深度除钴和降低生产成本的目的。

3 结 论

1) 按铜和钴物质的量比 5.0 加入硫酸铜、铈和钴物质的量比 0.5 加入酒石酸铈钾,在反应温度 90 ℃、反应时间 90 min、转速 300 r/min、锌粉加入量 2 g/L 条件下,吹制锌粉、电炉锌粉、合金锌粉和蒸馏锌粉除钴率分别为 95.73%、96.15%、95.94% 和 94.87%。

2) 实际溶液的除钴效果依次为:电炉锌粉>合金锌粉>吹制锌粉>蒸馏锌粉。

3) 不同工艺制备得到的锌粉除钴效果存在一定差异。企业可根据锌粉的特性,结合自身工艺的特点,选择不同的锌粉来满足除钴的需求,达到溶液深度除钴和降低生产成本的目的。

参考文献:

- [1] 何 耀. 锌冶炼工艺现状及有价金属高效回收利用新工艺[J]. 矿冶, 2020, 29(4): 73-79.
- [2] 刘三平,王海北,蒋开喜,等. 中国湿法炼锌的新进展[J]. 矿冶, 2009, 18(4): 25-27.
- [3] 全一喆. 锌氧压浸出工艺的应用及推广[J]. 矿冶, 2011, 20(4): 94-97.
- [4] 刘永帅,张 旭. 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.

(下转第 124 页)

渣珠外观形貌如图 12 所示。渣珠表面光滑平整,呈椭球形,粒径越小,渣珠透明度越高,由此可知粒径越小,渣珠非晶相含量也越高;随添加量增加,粒径整体有所增大,形状也越来越不规则。

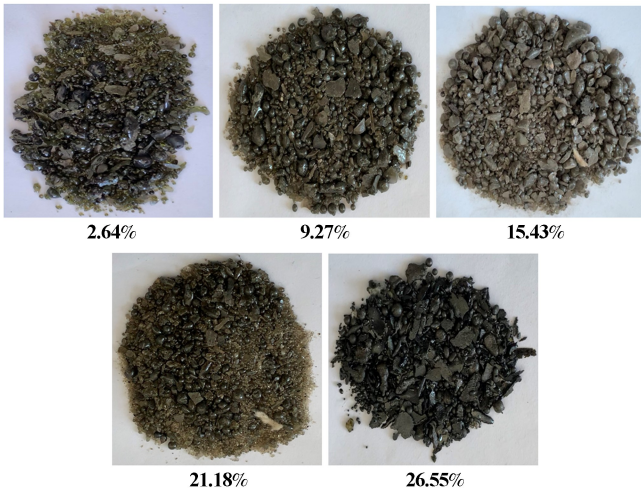


图 12 渣珠外观形貌

综上所述,高炉渣粒化效果良好,满足国标要求。高炉渣均质化研究对于高炉渣高附加值综合利用具有重要价值。

3 结 论

1) 均质化时间随调质剂添加量增加先减少后增加,添加量为 15.43% 时均质化用时最短;粒度大于 1.75 mm 时,均质化时间明显增加;随炉渣温度升高,均质化时间逐渐缩短。

2) 黏度值稳定后的高炉渣各成分及含量与充分均质化对比高炉渣成分及含量基本一致,且矿相析出基本一致,验证了高炉渣黏度值达到稳定状态时已经完成均质化。

3) 粒化渣珠粒径主要位于 1~2.5 mm,基本呈正

态分布,矿相数量随调质剂添加量增加而增加,黏度值稳定后的高炉渣粒化效果良好,非晶相含量均高于 85%,满足国家标准要求。

参考文献:

- [1] 康月,刘超,张玉柱. 高炉渣作为气淬喷吹原料的可行性分析[J]. 中国冶金, 2021,31(5):127-131.
- [2] 康月,刘超,张玉柱,等. 气淬法粒化高炉渣实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2020,41(2):212-216.
- [3] 郝帅,罗果萍,陈银胜,等. MgO 掺杂对高炉渣熔融调质钢渣物相组成及结构的影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):95-98.
- [4] 胡心光,沈峰满,郑海燕,等. 温度对 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 高炉渣系 Al₂O₃ 活度的影响[J]. 钢铁, 2022,57(4):1-14.
- [5] 顾晓薇,张延年,张伟峰,等. 大宗工业固废高值建材化利用研究现状与展望[J]. 金属矿山, 2022(1):2-13.
- [6] 徐国伟,秦勤,于庆波. 转杯粒化装置中高炉渣颗粒换热特性模拟[J]. 材料与冶金学报, 2021,20(3):167-172.
- [7] 张士理,赵明,马萍,等. 转杯离心粒化熔融高炉渣数值模拟[J]. 钢铁, 2020,55(7):127-133.
- [8] KANG Y, LIU C, ZHANG Y Z, et al. Influence of crystallization behavior of gas quenching blast furnace slag on the preparation of amorphous slag beads[J]. Crystals, 2020,10(1):30-43.
- [9] KANG Y, LIU C, ZHANG Y Z, et al. Granulation mechanism of gas quenching blast furnace slag with different basicities[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2020,47(10):1206-1216.
- [10] 夏云进,李孝攀,李杰,等. 氧化钙颗粒在 CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 体系炉渣中的溶解行为[J]. 过程工程学报, 2017,17(5):1041-1046.
- [11] 喻彬,吕学伟,向升林,等. Al₂O₃、SiO₂ 在铁酸钙系熔体中的溶解动力学[C]//“第十届中国钢铁年会”暨“第六届宝钢学术年会”论文集, 2015:909-917.
- [12] Nobuhiro M, Hiroshi N. Rapid Dissolution of quicklime into molten slag by internally formed gas[J]. Metall Mater Trans B, 2017,48(1):113-118.

引用本文:康月,刘超,张玉柱,等. 高炉渣均质化行为及其粒化效果研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):119-124.

(上接第 118 页)

- [5] 马福宝,陈晨,雷占昌. 湿法炼锌净化渣碱浸提钴试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):112-114.
- [6] 张登凯,张伟,周科华. 铋盐正向净化工艺在 3.2 m² 大极板锌电解中的应用[J]. 有色金属工程, 2014,4(2):45-48.
- [7] 金鑫. 湿法炼锌主流程 β-萘酚除钴生产实践[J]. 中国有色冶金, 2016,45(1):33-36.
- [8] 郑淑萍,任锐,杨溪野. 有机除钴剂在湿法炼锌工艺中的应用[J]. 矿冶, 2019,28(6):45-48.
- [9] 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.
- [10] 梁艳辉,王国栋. 新型有机剂净化除钴方法在生产实践中研究与应用[J]. 矿冶, 2018,27(3):75-78.
- [11] 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.
- [12] XU R, Ma K, GUO Z. Activation mechanism of Sb₂O₃ during removal of cobalt from zinc sulphate solution[J]. Hydrometallurgy, 2006,82(3-4):150-153.

引用本文:周科华. 铋粉在铋盐净化除钴生产中的工艺参数优化试验[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):115-118.