

文章编号: 1673-9981(2007)01-0069-03

锌湿法冶炼中高钴矿的处理

陈敬阳

(湖南株冶火炬公司, 湖南 株洲 412004)

摘 要: 锌湿法冶炼中高钴锌精矿给生产带来一些麻烦, 如中上清液含钴高及一次净化的除钴率低等。如果保持矿粉上清液含一定量的砷和锑, 并控制合适的上清液温度, 将有助于提高一次净化的除钴率; 控制合适的温度和酸度, 使部分系统钴开路, 可避免钴的内部循环积累。

关键词: 锌精矿; 浸出; 净化率; 开路

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

在湿法炼锌的过程中, 钴是一种十分有害的杂质元素, 如果净化过程中除钴效果不好, 会引起电解液中钴的含量突然上升。当钴含量超过一定浓度后, 钴会在阴极上析出, 对锌电积有较大的影响: 一方面由于氢在钴上析出的超电压低, 氢气容易析出, 会降低锌电流效率; 另一方面钴与锌结合, 形成微电池, 促使析出的锌反溶, 引起阴极锌的腐蚀(“烧板”), 使锌腐蚀成黑色的斑点, 并且愈靠近铝板一面愈严重, 形成喇叭形的圆孔。我公司近几年陆续购进的部分高杂锌精矿, 主要是钴、铜、硅等有害杂质含量高。本文所讲的高钴矿是指锌精矿中钴的质量分数大于0.007%。

1 高钴锌精矿给净化工序带来的问题

硫酸锌溶液的净化工艺有多种, 其中锌粉—黄药净化工艺是一种较为传统的工艺。黄药除钴法的原理是: 在硫酸铜存在的条件下, 溶液中的硫酸钴与黄药作用, 形成难溶的黄酸钴沉淀, 这里的 Cu^{2+} 可使 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 。与锌粉—锑盐法相比, 此法最大的优点是二次除钴能力强, 但缺点是镉复溶严重。

上清液含钴高会造成一次净化溶液含钴高, 使

二次净化困难, 且净化时间相对延长, 镉复溶加剧, 劳动强度加大, 产量和质量均受到影响。

1.1 中上清液含钴高

1.1.1 钴的浸出率

湿法炼锌的浸出过程是, 以锌电积产生的废液作为溶剂, 将含锌原料中的有价金属溶解而进入溶液的一个过程。利用水解净化将部分有害杂质除去, 可减轻净化工序的负担。根据 $\text{Zn-M-H}_2\text{O}$ 系电势-pH图(图略)可知, 当 $a(\text{Co}) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, Co^{2+} 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的稳定区域分界线在 $\text{pH} = 8.15$ 。在氧化剂的作用下 Co^{2+} 变为 Co^{3+} , 而以 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 形态沉淀时的 pH 要达到 6.6, 所以在中性浸出的条件下(pH 控制在 5.0~5.5), 钴仍有部分溶解, 钴的浸出率约 70%。

1.1.2 钴的系统内循环

锌精矿配料含钴波动是引起中上清液含钴波动的主要原因, 而钴在系统内部的循环相应提高了中上清液的含钴量。钴在系统内部的循环主要有六个去向: 氧化锌中上清液、钢锪萃余液、贫镉后液、钴渣酸洗后液、残液和镉浓缩上清液及钢置换后液, 其中原料中的钴对贫镉后液的影响最大。

按锌精矿含钴质量分数 0.0084%、矿粉中上清

收稿日期: 2006-05-13

作者简介: 陈敬阳(1972—), 男, 湖南华容人, 工程师, 学士。

液含锌 155 mg/L 计算,矿粉中上清液含钴为 13 mg/L.然而在实际生产中,上清液中的钴可达到 16 mg/L.如果将高钴矿进行集中处理,矿粉中上清液的钴含量达 20 mg/L 以上均属正常.这是由于一部分钴在溶液中的循环造成的.表 1 为本公司某年矿粉中上清液的钴含量.由表 1 可知,溶液含钴量超过 20 mg/L 的批次为 7.95%.

表 1 本公司某年矿粉中上清液的钴含量

Table 1 The content of cobalt in middle-supernatant of our corporation in some year

钴含量 (mg·L ⁻¹)	<12	12~14	14~16	16~18	18~20	>20
批次比/%	14.17	15.80	21.41	19.67	21.15	7.95

1.2 一次净化的除钴率

一次净化过程即置换过程,是用标准电极电位负的金属置换标准电极电位更正的金属离子.

表 2 部分元素的标准电极电位

Table 2 Standard electrode and zetapotential of some elements

元素	Zn	Cd	Co	Cu	Ge
电极电位/V	-0.763	-0.403	-0.277	0.377	-0.25

根据锌粉置换钴的反应式($Zn + Co^{2+} = Zn^{2+} + Co \downarrow$)计算,当反应达到平衡时, $\varphi = 0, a(Co^{2+}) = 10^{-16.47} a(Zn^{2+})$.由此可知, Co^{2+} 完全可以被锌置换出来,但在实际生产中, $|\varphi(Zn)|$ 与 $|\varphi(Co)|$

几乎相等,没有活化剂的作用,反应很难进行.只有当 $|\varphi(Zn)| > |\varphi(Co)|$ 时,反应才会持续进行.本公司某日一次净化的除钴率列于表 3.

表 3 一次净化部分物料中的钴含量

Table 3 The content of cobalt in some materials in first refine process

	中上清液	沸腾槽后液	搅拌槽出口液	一次压滤后液
含钴量 (mg·L ⁻¹)	17	15	14,13,11	9
除钴率/%	—	11.76	17.65,23.53,35.29	47.06

2 处理措施

通过上面分析可以看出,处理高钴矿的难度主要体现在以下三方面:一是钴的浸出率约为 70%;二是钴的内部循环;三是一次净化的除钴率不高.

2.1 提高一次净化的除钴率

2.1.1 用合金锌粉代替自产锌粉

没有活化剂的作用,锌粉置换钴的反应很难进行.生产实践证明,可参照锑盐净化法和砷盐净化法,在锌粉—黄药净化工艺中保持上清液中含一定量的砷锑,或者使用含砷锑的合金锌粉,有助于提高一次净化的除钴率.两种锌粉的净化指标列于表 4.

表 4 合金锌粉与自产锌粉使用情况的对比

Table 4 The comparison between the use of zinc alloy powders and self-produced zinc powders

指标	自产锌粉						合金锌粉					
	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
一次后液镉含量/(mg·L ⁻¹)	39.24	29.2	30.73	42.68	44.95	28.97	16.96	14.31	12.76	16.97	15.68	24.12
一次净化除钴率/%	51.95	56.74	47.24	52.29	54.2	48.77	51.86	52.32	55.21	47.75	49.52	52.14

2.1.2 控制适宜的中上清液温度

只有当 $|\varphi(Zn)| > |\varphi(Co)|$ 时,锌粉置换钴反应才会不断进行. $|\varphi(Zn)|$ 与 $|\varphi(Co)|$ 随溶液中该离子的浓度、溶液的温度以及阴极金属的性质变化而变化.溶液的温度及离子浓度对 φ 的影响^[1]列于表 5.

从表 5 可以看出,随溶液温度升高, $|\varphi(Zn)|$ 和 $|\varphi(Co)|$ 都是减少的,但是 $|\varphi(Co)|$ 减少的数

值比 $|\varphi(Zn)|$ 减少的数值要大得多.也就是随温度升高, $|\varphi(Zn)| - |\varphi(Co)|$ 差值增大,有利于锌粉置换除钴.但要注意,镉复溶属吸热反应,随温度升高,镉复溶明显加剧.因此,在实际生产中,如果中上清液中含镉高而含钴正常,则上清液的温度应控制在 63~65℃;如果上清液含钴较高(大于 18 mg/L),则可适当提高上清液的温度,一般可控制在 65~67℃.

表 5 温度和离子浓度对 $\varphi(\text{Zn})$ 及 $\varphi(\text{Co})$ 的影响
Table 5 The effect of temperature and ion concentration on $\varphi(\text{Zn})$ and $\varphi(\text{Co})$

电极	离子质量浓度 /(g · L ⁻¹)	析出电势/V			φ/V
		25℃	50℃	75℃	
Zn ²⁺ /Zn	170	-0.769	-0.750	-0.730	-0.749
	100	-0.800	-0.780	-0.747	-0.757
Co ²⁺ /Co	29.4	-0.501	-0.420	-0.346	-0.286
	0.02	-0.75	-0.58~-0.52	-0.45~-0.40	-0.379

2.2 系统钴开路

一次净化排出来的钴随铜镉渣进入镉回收工序,再与贫镉液一道又入主系统,使钴在系统内部不断地循环积累,影响了一次净化的效果.铜镉渣在回收镉、铜后的贫镉液部分进行钴开路是解决除钴率低的重要手段.

由于黄药法、砷盐法除钴均存在一些缺点,故采用铈盐法除去贫镉液中的钴.其主要流程是:将贫镉液送入除钴槽(在槽的上部取样分析镉和钴),当温度升至 80~95℃时,根据贫镉液中的钴含量加入铈盐(按 8 mg/L 加入),搅拌 5min 后缓慢加入锌粉(按 8~12 g/L 加入),又搅拌 1~2 h 后取样分析镉和钴,镉和钴含量合格后压滤,滤液送浸出,钴渣外运.另生产实践证明,温度与酸度是制约钴开路效果的两个不可忽视的重要因素.

2.2.1 温度对除钴的影响

温度升高,| $\varphi(\text{Zn})$ |-| $\varphi(\text{Co})$ |差值增大,有利于锌粉置换除钴.由于除钴前溶液温度约 40℃,用蒸气将溶液加热到约 85℃所需要的时间较长,所以有些操作人员在温度还不到 85℃时就开始加锌粉.另外,目前的测温方式是操作人员用吊筒将

除钴槽内的溶液吊出后测量,测试温度与实际溶液温度(特别是在冬季)相差较大,造成净化温度控制不准,影响了除钴效果.所以,改变测温方式和提高升温速率有助于提高除钴率.

2.2.2 酸度对除钴的影响

当溶液 pH>5 时,溶液发白并变浑浊,除钴率低. Zn²⁺ 水解生成的 Zn(OH)₂ 沉淀吸附在电极表面,阻碍了 Co²⁺ 进一步转化;如果 pH 很低,锌粉消耗就会增加,那么生产成本也会增加.实践表明,溶液的 pH 控制在 3.5~4.0 较合适.

3 结 论

- (1)保持矿粉上清液含一定量的砷和铈,并控制合适的上清液温度,有助于提高一次净化的除钴率.
- (2)为避免钴在内部循环积累,可将部分系统钴开路.为保证开路比例,温度和酸度的控制是关键.

参考文献:
[1] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.

Handling of high-cobalt mine in zinc hydrometallurgy

CHEN Jing-yang
(Torchmetals Co. LTD of Hunan Zhuzhou Smelter, Zhuzhou 412004, China)

Abstract: High-cobalt zinc concentrate bring some troubles in zinc hydrometallurgy, such as excess cobalt in middle-supernatant and low refine rate of first refine cobalt etc. . Refine rate of first refine cobalt can be increased if a amount of arsenic and antimony can be kept in middle-supernatant and appropriate temperature of middle-supernatant can be controlled. The accumulation of cobalt in intramural circulation can be restrained by controlling appropriate temperature and acidity, making open-circuit to part of cobalt.
Key words: zinc concentrate; leaching; refine rate; open-circuit