第 30 卷第 10 期 中国有色金属学报 2020 年 10 月
Volume 30 Number 10 The Chinese Journal of Nonferrous Metals October 2020
DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37632

高钴硫酸锌溶液两段高温净化除钴工艺

谢庭芳[1,2]，罗永光[2]，李国江[2]，马爱元[3]

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院，西安 710048；
2. 云南驰宏锌锗股份有限公司，曲靖 655000；
3. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院，六盘水 553004)

摘 要：针对高钴硫酸锌溶液采用传统工艺钴难以脱除的问题，提出两段高温脱钴工艺，系统地研究锌粉用量、锌粉添加方式、添加剂用量、搅拌强度和反应时间对钴脱除的影响。结果表明：经第一段净化预处理后，控制第二段净化溶液温度为 85 ℃，搅拌速度为 75 r/min，锌粉用水浆化处理，锌粉用量为 1.5 g/L，锑钴比为 0.3:1，硫酸铜用量为 30 mg/L，净化 60 min 后钴含量为 0.64 mg/L，与单段直接高温净化除钴相比，两段高温净化除钴工艺具有较好的技术经济指标。

关键词：钴；硫酸锌溶液；净化
文章编号：1004-0609(2020)-10-2410-08 **中图分类号**：TF803.25 **文献标志码**：A

近年来，伴随着锌矿石原料品位低、成分复杂化，二次锌资源综合利用率升高，湿法炼锌工艺过程大量Fe、Co、As、Sb、Ni、Ge、Cu等杂质残留在浸出溶液中，严重影响硫酸锌溶液的电解沉积过程，进一步影响析出锌的结晶状态、电积过程电流效率和电锌质量，同时腐蚀阴极，降低锌表面光滑度，造成机械化剥锌困难等问题[1−3]。其中，钴离子对电解的影响最大，当新液中的钴超过一定含量时(1.0 mg/L)，在阴极表面形成局部的微电池，在微电池中氢电极为正极，锌电极为负极，由于氢在钴粒上的超电压较低，从而促进了微电池的反应，从而引起电解过程析锌出现“双圆孔”的“烧板”现象[4−6]，降低电流效率。

因此，硫酸锌溶液需深度净化除杂处理，将杂质含量降到冶炼限值以下，以产出合格电解液[7−9]。合格电解液的具体成分要求[10]为$[Cu^{2+}]\leqslant1\times10^{-4}$ g/L，$[Cd^{2+}]\leqslant2\times10^{-3}$ g/L，$[Ni^{2+}]\leqslant1.0\times10^{-3}$ g/L，$[Co^{2+}]\leqslant1.0\times10^{-3}$ g/L，$[Fe]\leqslant1\times10^{-2}$ g/L，$[As+Sb]\leqslant2\times10^{-5}$ g/L。

在硫酸锌溶液的净化过程中，铜、镉较容易用锌粉置换除去，钴、镍去除相对较难，目前除钴方法主要有黄药净化法、β-萘酚净化法、锌粉−砷盐净化法、锌粉−锑盐净化法、合金锌粉净化法[11−15]。世界上采用锑盐净化工艺的主要工厂，净化过程的锌粉用量平均为54 kg/t锌，其中65%以上用于除钴。在净化过程中，锌粉用量一般是理论量的数倍乃至数百倍[7]，其原因是：1) 被置换的铜、镉与锌形成合金，这些合金与锌之间的电位差比铜、镉单质与锌之间的电位差小得多，因而大大降低置换反应的热力学推动力；2) 锌粉置换时，固液间的附面层阻碍传质过程，升温和搅拌也难以使问题有大的改善，只得多加锌粉来提高反应速度；3) 溶液中的氢离子造成锌粉的溶解。O_2 引起杂质的复溶而多消耗锌粉；4) 在溶液 pH 较高的情况下，锌离子水解产物对置换过程产生阻碍作用。

硫酸锌溶液的净化方法及流程的选择不仅取决于中性浸出液中的杂质成分及对净化后液的要求，还要考虑杂质在净化渣中的富集率和锌粉用量等因素。目前，湿法炼锌企业的净化过程趋向于采用连续化自动化控制、自动化检测及多段深度净化。净化的作业方

基金项目：贵州省科技厅重点项目(黔科合基础[2019]1444)；贵州省教育厅项目(黔教合 KY 字[2018]066)；六盘水市科技计划项目(52020-2018-0304, 52020-2019-05-08，52020-2019-05-09)；六盘水师范学院科技创新团队项目(LPSSYKJTD201801，LPSSYKJTD201905)；六盘水师范学院重点学科建设项目(LPSSYZDPYXK201708)；六盘水师范学院卓越人才项目(LPSSYzyjypyjh201801)
收稿日期：2019-11-07；**修订日期**：2020-04-28
通信作者：马爱元，副教授，博士；电话：17385898893；E-mail：may_kmust11@163.com

式有间断作业和连续作业。连续净化的优点是生产率高，易于实现自动化，但操作控制要求较高。净化方法按原理可分为两类[7]：1) 加锌粉置换除铜、镉，在有其他添加剂(砷盐、锑盐和锡盐等)存在时加锌粉置换除钴、镍；2) 添加特殊化学试剂(如黄药，α-亚硝基-β 萘酚)形成难溶化合物沉淀除钴。净化流程一般采用一段、二段、三段和四段，目前国内外普遍采用二段和三段净化流程，但是也有部分企业为了达到深度净化除杂的效果，采用四段净化法[16−17]。

综上所述，在处理高钴硫酸锌溶液时，采用单段直接除钴工艺，前液钴越高，钴复溶的问题越严重，生产过程往往只能采用增加锌粉用量来抑制钴的复溶，不仅锌粉用量上升，增加生产成本，甚至会频繁出现除钴困难，难以达到新液质量标准的情况，给整个锌湿法流程造成较大的影响。因此，为达到深度净化的目的，现阶段企业多采用多段反向锑盐工艺进行钴的去除。本文作者系统地开展高钴硫酸锌溶液两段高温深度除钴净化新工艺研究，考察了锌粉用量、锌粉加入方式、添加剂用量、搅拌强度和反应时间对除钴的影响，以期实现钴的深度净化，改善电锌质量。

1　实验

1.1　试验原理

锌粉置换除钴的是用较负电性的锌从硫酸锌溶液还原较正电性的金属离子[11]，基本反应可表示为：

$$Zn+Co^{2+}=\!=Zn^{2+}+Co \tag{1}$$

这一反应的标准自由能变化为

$$\Delta G^{\Theta}=-2\times96500\times(-0.763+0.277)=93798\ \text{J} \tag{2}$$

$$\lg K_{\text{a}}=\frac{-93798}{-2.303\times8.314\times298}=16.439 \tag{3}$$

$$\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Co^{2+}}}=2.7479\times10^{16} \tag{4}$$

锌粉对于钴的置换反应，是放热反应，因而升高温度尽管在动力学上对提高反应速度大有好处，但在热力学上却不利于过程的进行。在标准状态下，置换反应的热效应可以根据下式加以计算：

$$Zn+Co^{2+}=\!=Zn^{2+}+Co \tag{5}$$

$$\Delta H^{\Theta}_{298}=-981.36+887.01=-94.35\ \text{kJ} \tag{6}$$

工业加锌粉除钴多在 85 ℃左右进行，反应时有热量放出，这一温度和标准态相距不远，因而可以近似地把 ΔH 看成常量，从范特−荷甫公式可以求出该温度下的平衡常数值：

$$\lg\frac{K_{358}}{K_{298}}=\frac{-94.35\times10^{3}}{2.303\times8.314}\left(\frac{358-298}{358\times298}\right)=-2.77 \tag{7}$$

$$\lg K_{358}=-2.77+\lg K_{298}=-2.77+16.439=13.669 \tag{8}$$

$$K_{358}=10^{13.669}=4.666\times10^{13} \tag{9}$$

由热力学计算可以看出，锌粉置换除钴可降至很低的程度。平衡常数随温度的升高而下降，但下降的幅度不大，只减少了 3 个数量级。但实践证明，锌粉置换除铜、镉很容易进行，单纯用锌粉置换除钴、镍比较困难，必须采取其他措施。

而且，在净化过程中，随着硫酸锌溶液中钴离子浓度的增加，置换反应的推动力因离子浓度的改变在单位能量传递上将发生改变的事实早以被科技工作者所证实。这正如在物质运动过程中，相同条件下惯性大的物体在相等的有效作用力下，运动过程会变得持久且有效。例如，当硫酸锌溶液中 Co^{2+}达到 60 mg/L 左右时，除钴过程将发生能量的不对称分布，也就是说，Co^{2+}从 60 mg/L 降至 40 mg/L，再从 40 mg/L 降至 20 mg/L 以及从 20 mg/L 降至 1 mg/L 以下的动力学条件将不再因为浓度差相等而存在相同的置换结果。可以预见，除去单位浓度的 Co^{2+}在高浓度溶液中将比在低浓度溶液中容易得多。

1.2　试验原料

试验以云南某锌厂溶液净化生产一段净化后液为原料，通过分析和计算，配入七水合硫酸钴试剂(分析纯)，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 所列。

表 1　净化前液的主要成分

Table 1　Main components of pre-purification solution

Element	Content/(mg·L^{-1})
Zn[1)]	150.80
Cd	53.56
Cu	＜0.1
Ge	0.256
Co	58

1) g/L

表 2 电炉锌粉的主要成分

Table 2 Main component of zinc powder in electric furnace

Grain size distribution/%				Content/%			
＞125 μm	75−120 μm	45−75 μm	＜45 μm	Zn_T[1)]	Zn	Pb	Cd
1.7	5.9	6.7	83.9	93.67	87.18	2.6	0.1

1) Zn_T: Total Zn.

1.3 试验方法

试验过程中每次取高钴硫酸锌溶液 2000 mL 在预定的条件下进行试验，考察锌粉用量和加入方式、搅拌速度、反应温度和添加剂用量等因素对单段净化除钴和两段净化除钴效果的影响。试验结束后过滤取滤液分析钴、锗、锌、铜和镉的含量，具体分析测试方法如下：

1) 钴的测定：亚硝基一红盐显色法，722 分光光度计测定；2) 锗的测定：苯丙酮显色分光光度法，722 分光光度计测定；3) 锌的测定：EDTA 络合滴定法；4) 铜和镉的测定：氨性底液示波极谱法，JP−2 型示波极谱仪。

2 结果及分析

2.1 单段直接除钴试验

控制温度 85 ℃，转速 75 r/min，Sb_2O_3 用量为 21 mg/L(即 m(Sb):m(Co)=0.3:1)，$CuSO_4$ 用量为 80 mg/L 的条件下考察锌粉用量对一段净化除钴的影响，试验结果如图 1 所示。

从图 1 可知，当锌粉用量一定时，30 min 以后净化后液中钴含量随时间的延长而升高，另外，当净化处理时间一定时，随着锌粉用量的增加，净化后液中钴含量呈现先降低后升高的趋势。锌粉用量为 6.5 g/L 时 30 min 内就可以把钴除至 1.0 mg/L 以下，当锌粉用量升高到 7.0 g/L 时，化后液中钴含量升高，即钴复溶的趋势越来越大，综合试验考虑单段高温除钴试验控制锌粉用量为 6.5 g/L，除钴时间 30 min。但是，采用单段高温净化除钴处理高钴溶液，锌粉用量太高，需进一步开展净化除钴新工艺研究。

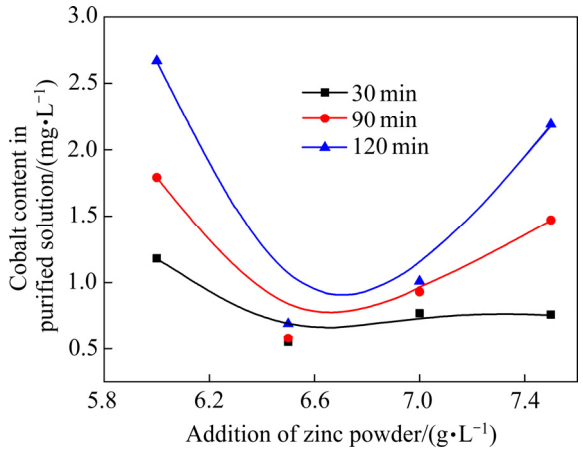

图 1 单段高温净化锌粉用量对除钴的影响

Fig. 1 Effect of zinc powder consumption on cobalt removal at single stage (85 ℃, 75 r/min, $\rho(Sb_2O_3)$=21 mg/L, $\rho(CuSO_4)$=80 mg/L)

2.2 两段高温除钴试验

2.2.1 锌粉用量对两段高温除钴的影响试验

控制温度 85 ℃、转速 75 r/min 条件下进行两段净化试验，第一段净化结束后取净化后液进行第二段净化除钴试验，第一段控制 m(Sb):m(Co)=0.3:1，$CuSO_4$ 为 50 mg/L 的条件下考察锌粉用量对除钴的影响；第二段净化在第一段净化试验的基础上，通过选定第一段净化的锌粉用量，控制 m(Sb):m(Co)=0.3:1，$CuSO_4$ 为 30 mg/L 的条件下，考察了第二段锌粉用量对最终溶液除钴的影响。试验数据结果分别如图 2 所示。

从图 2(a)可知，第一段净化除钴时，当锌粉用量低于 2 g/L 时，净化后液中钴含量随时间的延长而降低，即钴去除率随时间的增加而升高，当锌粉用量为 2.5 g/L 时，净化后液中钴含量随时间的延长而升高，即钴开始出现复溶，因此为了能更好的脱除钴，第一段锌粉用量控制在 2 g/L 为宜。

由图 2(b)可知，以第一段净化锌粉加入 2 g/L 时净化后液为第二段净化前液，进行二段净化除钴试验研究，结果显示：控制温度 85 ℃，转速 75 r/min，m(Sb):m(Co)=0.3:1，$CuSO_4$ 30 mg/L，第二段净化后液中钴含量随锌粉用量的增加而降低，控制净化时间为 60 min，当锌粉用量为 1.5 g/L 时可将钴除至 0.64 mg/L。

2.2.2 硫酸铜及锑盐用量对两段高温除钴的影响试验

通过调整硫酸铜及锑盐的用量，在温度 85 ℃的条件下进行两段净化试验，试验数据如表 3 所列。

由表 3 可知，添加剂的加入对净化除钴效果有较大的影响，但加入过多易造成钴的复溶，第一段净化除钴的锑钴比最佳控制在 0.3:1，硫酸铜用量最佳控制在 50 mg/L 之间；第二段净化的锑钴比最佳控制在 0.3:1，硫酸铜用量最佳控制在 30 mg/L。

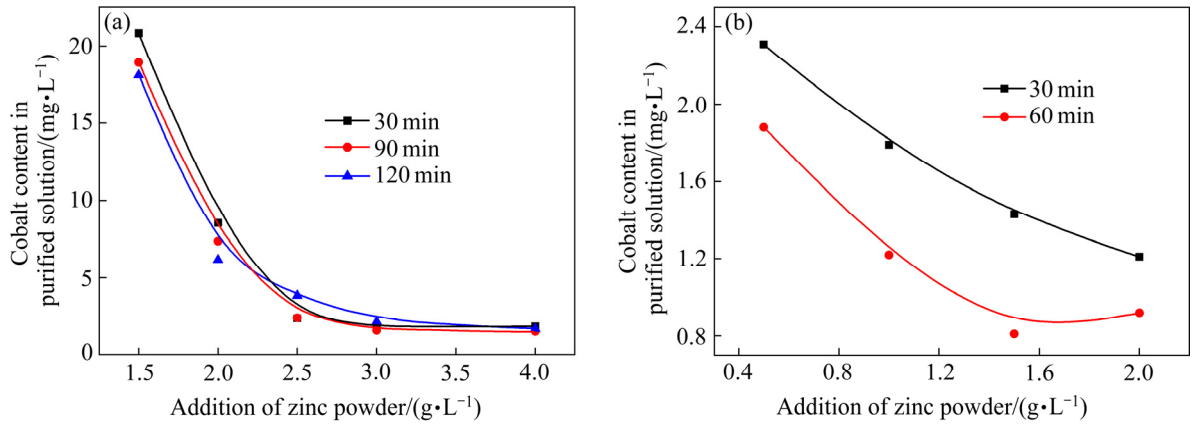

图 2　第一段、第二段高温净化锌粉用量对除钴的影响

Fig. 2　Effect of zinc powder consumption at high temperature purification on cobalt removal: (a) First stage; (b) Second stage

表 3　第一段、第二段净化试验数据

Table 3　Data of first and second stages purification test

Stage	Sample No.	Additive			Purification					
					30 min		60 min		90 min	
		ρ(Zn)/(g·L^{-1})	m(Sb):m(Co)	ρ($CuSO_4$)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})
First	1-1	2	0.2:1	50	0.103	9.86	0.077	8.77	0.07	8.04
	1-2	2	0.4:1	50	0.085	8.32	0.076	7.23	0.072	7.07
	1-3	2	0.5:1	50	0.105	8.02	0.085	6.28	0.088	7.22
	1-4	2	0.6:1	50	0.098	7.54	0.093	6.03	0.11	8.87
	1-5	2	0.3:1	40	0.095	8.03	0.088	7.04	0.084	6.43
	1-6	2	0.3:1	50	0.094	8.9	0.095	6.96	0.09	6.18
	1-7	2	0.3:1	60	0.088	9.38	0.085	6.94	0.087	6.55
	1-8	2	0.3:1	75	0.112	10.63	0.099	8.28	0.096	7.5
Second	1-1	1.5	0.4:1	30	0.099	1.25	0.073	1.09		
	1-2	1.5	0.2:1	10	0.112	1.67	0.098	1.42		
	1-3	1.5	0.3:1	20	0.134	2.05	0.058	0.87		
	1-4	1.5	0.3:1	30	0.187	2.79	0.057	0.87		
	1-5	1.5	0.2:1	30	0.088	2.21	0.078	1.32		
	1-6	1.5	0.3:1	30	0.098	1.45	0.073	0.96		
	1-7	1.5	0.6:1	30	0.095	2.67	0.072	2.02		
	1-8	1.5	1.0:1	30	0.105	5.68	0.094	5.24		

2.2.3　锌粉加入方式对高温除钴的影响试验

控制温度 85 ℃、转速 75 r/min、锌粉 4 g/L、Sb_2O_3 用量为 21 mg/L，即 m(Sb):m(Co)=0.3:1，$CuSO_4$ 用量为 50 mg/L 时的条件下，通过调整锌粉活化加入方式进行高温净化除钴试验。

方式 1：锌粉采用干粉直接加入；方式 2：锌粉用水浆化后加入；方式 3：锌粉用水浆化后，再加微量硫酸活化后加入，试验数据见图 3 所示。

从图 3 可以看出，浆化后的锌粉在净化过程中除钴效率大于干粉的，浆化后的锌粉在 10 min 内可将前液含 Co 58 mg/L 的高钴硫酸锌溶液中的 Co 降至 10 mg/L 以下，而干粉只能脱除到 30 mg/L 左右；90 min

后，浆化后的锌粉可将 Co 降到 2~4 mg/L，后者为 7~8 mg/L。结果表明，浆化过程中加入微量的酸进行处理，对除钴效率影响不大。这可以认为是加入的酸虽然改善了锌粉的表面性状，在前 10 min 内活性较高，但同时也消耗了一部分锌粉，最终导致两者结果相当。

采用生产水对锌粉进行 70~80 ℃的浆化处理，不仅成本低而且效果好。需要说明的是，采用生产水浆化必然引入大量溶剂从而降低溶液的含锌，不利于流程体系的平衡，生产中可通过使用新液进行调浆来实现。

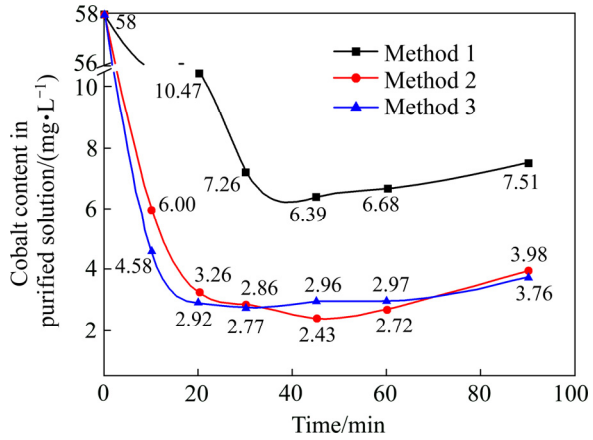

图 3 锌粉加入方式对除钴的影响

Fig. 3 Effect of addition method of zinc powder on cobalt removal

2.2.4 搅拌强度及反应时间对两段高温除钴的影响试验

取净化前液按照上述实验条件进行两段高温除钴试验，其中 2-1 的搅拌转速设为 75 r/min，2-2 的搅拌转速设为 85 r/min，在温度 85 ℃的条件下进行第一段净化除钴试验，第一段净化结束后，取第一段净化后液进行第二段净化，试验数据如表 4 所列。

通过对比可以看出，搅拌强度对钴的脱除率有较大的影响，搅拌强度过大，可以使钴快速的脱除到较低值，但是随着时间的增加，钴复溶现象严重，因此，在生产过程当中应根据实际生产情况(锌粉粒度、净化槽结构等)选择合适的搅拌强度。

理论上净化除钴，应采用较长的反应时间，但试验表明时间不宜过长，在除钴反应初期(30 min 内)，除钴反应速率较快，平均除钴率较高，增加锌粉用量有利于除钴；30~60 min 已能达到深度净化的目的，过长的反应时间会增加钴的复溶。这主要是由于随着置换过程的不断进行和时间的延长，析出物周围的锌将很快消耗掉，加上搅拌等机械作用，原来附着在锌粒表面的砷(锑)、钴、镍等金属析出物就会从锌粒表面脱落下来，在与金属锌脱离之后，钴、镍就将成为砷−钴、砷−镍等微电池的阳极(负极)而迅速发生电化学溶解，于是重新进入溶液，导致钴的复溶[18−20]。加入过量锌粉，对钴的复溶有一定的抑制作用，但过多锌粉用量势必增大生产成本。综合整个试验来说，第一段净化时间控制在 90 min，第二段净化时间 60 min 较合适。

2.3 重复性试验

为了验证试验得出的最优两段高温除钴技术条件，进行了重复性试验，取净化前液各 2000 mL，在温度 85 ℃，转速 75 r/min 的条件下进行第一段净化试验，第一段净化结束后，取 1700 mL 溶液在温度 85 ℃，转速 75 r/min 的条件下进行第二段净化，试验数据如表 5 所列，研究结果显示，优化实验条件下净化 90 min 后第一段净化液中 Co 含量为 6.44 mg/L；第一段净化后液经第二段净化 60 min 后，钴含量降低到 0.64 mg/L。

表 4 第一段、第二段净化试验数据

Table 4 Data of first and second stages purification test

Stage	Sample No.	Additive			Purification							
					30 min		60 min		90 min		120 min	
		ρ(Zn)/(g·L^{-1})	ρ(Sb_2O_3)/(mg·L^{-1})	ρ($CuSO_4$)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})
First	2-1	2.0	21	50	0.090	8.56	0.082	7.36	0.077	6.17	0.065	8.08
	2-2	2.0	21	50	0.091	7.68	0.082	5.90	0.078	6.43	0.064	8.25
Second	2-1	1.5	2.9	30	0.104	3.03	0.06	0.83	0.058	0.91	0.275	1.05
	2-2	1.5	3.0	30	0.09	1.46	0.062	1.02	0.056	1.06	0.117	1.11

表 5　第一段、第二段净化试验数据

Table 5　Data of first and second stages purification test

Stage	Sample No.	Additive			Purification					
					30 min		60 min		90 min	
		ρ(Zn)/(g·L^{-1})	m(Sb):m(Co)	ρ($CuSO_4$)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})	ρ(Ge)/(mg·L^{-1})	ρ(Co)/(mg·L^{-1})
First	3-1	2	0.3:1	50	0.083	10.12	0.066	7.93	0.078	6.91
	3-2	2	0.3:1	50	0.095	12.38	0.080	10.18	0.083	7.62
	3-3	2	0.3:1	50	0.072	6.41	0.061	5.20	0.065	5.06
	3-4	2	0.3:1	50	0.067	9.55	0.063	7.07	0.058	6.18
	Average	−	−	−	0.079	9.62	0.068	7.60	0.071	6.44
Second	3-1	1.5	0.3:1	30	0.088	0.79	0.063	0.68		
	3-2	1.5	0.3:1	30	0.078	0.83	0.068	0.72		
	3-3	1.5	0.3:1	30	0.062	0.54	0.051	0.58		
	3-4	1.5	0.3:1	30	0.068	0.59	0.050	0.59		
	Average	−	−	−	0.074	0.69	0.058	0.64		

3　结论

1) 两段高温除钴工艺对高钴硫酸锌溶液的净化除杂效果明显，仅需 35~40 kg/t 锌片的锌粉用量就可将溶液的钴从 58 mg/L 降低到 1 mg/L 以下。相对于单段直接高温除钴，可大大降低锌粉用量，并有效地抑制钴的复溶。

2) 控制溶液温度 85 ℃，搅拌速度为 75 r/min，锌粉用水浆化后的加入方式有利于高温除钴，第一段净化锌粉用量为 2 g/L，锑钴比为 0.3，硫酸铜用量为 50 mg/L，净化 90 min 后钴含量为 6.44 mg/L；第二段净化锌粉用量为 1.5 g/L，锑钴比为 0.3，硫酸铜用量为 30 mg/L，净化 60 min 后钴含量为 0.64 mg/L。

REFERENCES

[1] 张强, 李伟强, 金　山, 李佩. 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.
ZHANG Qiang, LI Wei-qiang, JIN Shan, LI Pei. Process improvement and implementation of two-stage high temperature cobalt removal and three-stage deep purification[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(11): 14−17.

[2] 张　彬, 陈为亮, 陈丽杰, 李照刚. 硫酸锌溶液净化除钴的研究[J]. 有色金属设计, 2018, 45(2): 72−75.
ZHANG Bin, CHEN Wei-liang, CHEN Li-jie, LI Zhao-gang. Study on purification and cobalt removal from zinc sulfate solution[J]. Nonferrous Metals Design, 2018, 45(2): 72−75.

[3] 乔晋玺, 龙　双, 马雅琳, 邱　洋, 陈敬阳, 苗华磊, 陈爱良. 空气氧化碱浸含砷钴镍渣[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11): 192−199.
QIAO Jin-xi, LONG Shuang, MA Ya-Lin, QIU Yang, CHEN Jing-yang, MIAO Hua-lei, CHEN Ai-liang. Alkali leaching of cobalt/nickel residue containing arsenic using air[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 192−199.

[4] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003, 381−389.
PENG Rong-qiu. Metallurgy of lead and zinc[M]. Beijing: Science Press, 2003: 381−389.

[5] 曾桂生, 谢　刚. 高钴硫酸锌溶液中锌粉净化除钴的机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): s117−s120.
ZENG Gui-sheng, XIE Gang. Mechanism of cobalt removal from high cobalt zinc sulphate solution with zinc powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): s117−s120.

[6] LIANA M, MAURIN G, ONICIU L, GAGA D. Influence of metallic impurities on zinc electro-winning from sulfate electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43: 345−354.

[7] JARI N. Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process[J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(1/2): 123−132.

[8] DREHER T M, NELSON A, DEMOPOULOS G P, FILIPPOU D. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(2): 105−116.

[9] MISHRA P K, DAS R P. Kinetics of zinc and cobalt sulphide precipitation and its application in hydrometallurgical separation[J]. Hydrometallurgy, 1992, 28(3): 373−379.

[10] 李世禄, 王正民, 朱 军. 湿法炼锌净化除钴实验研究及实践[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(2): 25−26.
LI Shi-lu, WANG Zheng-ming, ZHU Jun. Experimental study and practice on the process of removing cobalt for zinc hydrometallurgy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(2): 25−26.

[11] 胡根火, 刘志宏, 刘智勇, 李玉虎, 李启厚. 添加铜镉锑对锌粉置换除钴的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(8): 26−32.
HU Gen-huo, LIU Zhi-hong, LIU Zhi-yong, LI Yu-hu, LI Qi-hou. Cobalt cementation by zinc dust in presence of copper, cadmium and antimony additives[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(8): 26−32.

[12] 陈丽杰, 袁露成, 黄林青, 田 磊. 硫酸锌溶液净化除钴研究现状[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 255−259.
CHEN Li-jie, YUAN Lu-cheng, HUANG Lin-qing, TIAN Lei. Research status of removal of cobalt from zinc sulfate solution in pressure hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 255−259.

[13] 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.
LIU Yong-shuai, ZHANG Xu. Current situation and development of process of purification of cobalt during zinc hydrometallurgy[J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(3): 65−69.

[14] 杨腾蛟, 张文科, 张向阳, 孔金焕. 湿法炼锌净化除钴新技术的研究[J]. 中国有色冶金, 2018(3): 25−28.
YANG Teng-jiao, ZHANG Wen-ke, ZHANG Xiang-yang, KONG Jin-huan. Study on the new technology of removing cobalt and purification in zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018(3): 25−28.

[15] 容 蓉, 何厚华, 曾 睿. 湿法炼锌净化除钴工艺研究现状[J]. 湿法冶金, 2015(2): 88−91.
RONG Rong, HE Hou-hua, ZENG Rui. Research progress on removal of cobalt in zinc hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2015(2): 88−91.

[16] 李向东. 硫酸锌溶液锑盐净化除钴工艺的优化[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(4): 24−26.
LI Xiang-dong. Optimization of the process that purification-Co of $ZnSO_4$ solution by antimonical salt[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(4): 24−26.

[17] 陆业大, 黄远志, 王心宇, 秦永红. 两段高温锑盐工艺在伊朗亚兹德锌冶炼厂的应用[J]. 有色冶炼, 2001(4): 17−19.
LU Ye-da, HUANG Yuan-zhi, WANG Xin-yu, QIN Yong-hong. Application of two stage high temperature antimonate process in Yazid zinc smelter, Iran[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2001(4): 17−19.

[18] 徐采栋, 林 蓉, 汪大成. 锌冶金物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979.
XU Cai-dong, LIN Rong, WANG Da-cheng. Physical chemistry of zinc metallurgy[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1979.

[19] 郭忠诚, 阎江峰. Sb_2O_3 在硫酸锌溶液净化除钴过程中的机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 697−700.
GUO Zhong-cheng, YAN Jiang-feng. Mechanism of Sb_2O_3 in removal of cobalt in zinc sulphate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 697−700.

[20] LIU Rong-hui, MAO Zhen-hua, LIU Wen-xian, WANG Yu-guang, CHENG Hai-na, ZHOU Hong-bo, ZHAO Kai-fang. Selective removal of cobalt and copper from Fe(Ⅲ)-enriched high-pressure acid leach residue using the hybrid bioleaching technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121462.

Cobalt removal process of high cobalt sulfate zinc solution with two stages of high temperature purification

XIE Ting-fang[1, 2], LUO Yong-guang[2], LI Guo-jiang[2], MA Ai-yuan[3]

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Yunnan Chihong Zn-Ge Co., Ltd., Qujing 655000, China;
3. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China)

Abstract: In order to remove the cobalt by the conventional process for the high-cobalt-zinc sulfate solution, a two-stage high-temperature cobalt removal process was proposed, and the influences of zinc powder addition amount, zinc powder addition method and additive addition amount, stirring strength and reaction time on cobalt removal were systematically studied. The results show that, after a period of purification pretreatment, control secondary purification liquid temperature is 85 ℃, the stirring speed is 75 r/min, zinc powder pulp treatment, the addition amount of zinc powder is 1.5 g/L, antimony cobalt mass ratio is 0.3:1, copper sulfate addition amount is 30 mg/L, and the cobalt content is 0.64 mg/L after purification 60 min. Compared with one-stage cobalt removal process, two-stage high-temperature cobalt removal process has better technical and economic indicators.

Key words: cobalt; zinc sulfate solution; purification

Foundation item: Projects(Qian Kehe [2019]1444) supported by the Department of Science and Technology of Guizhou Province, China; Project(Qian Jiaohe KY[2018]066) supported by Education Department of Guizhou Province, China; Projects(52020-2018-0304, 52020-2019-05-08, 52020-2019-05-09) supported by Liupanshui Science and Technology Plan, China; Projects(LPSSYKJTD201801, LPSSYKJTD201905) supported by Science and Technology Innovation Team of Liupanshui Normal University, China; Project(LPSSYZDPYXK201708) supported by the Liupanshui Normal University Key Discipline Construction, China

Received date: 2019-11-07; **Accepted date:** 2020-04-28

Corresponding author: MA Ai-yuan; Tel: +86-17385898893; E-mail: may_kmust11@163.com

(编辑　李艳红)