

[文章编号] 1004- 0609(2000) 05- 0697- 04

Sb₂O₃ 在硫酸锌溶液净化除钴过程中的机理^①

郭忠诚¹, 阎江峰², 杨显万¹

(1. 昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093; 2. 昆明冶金研究院 冶炼室, 昆明 650031)

[摘 要] Co-Sb-H₂O 系电位-pH 图表明, 在锌粉置换除钴过程中, 锑与钴形成金属间化合物, 从而提高了锌粉置换除钴的热力学推动力。扫描电镜观察及 X 射线衍射结果表明, 锑与镍和钴的存在形式相同, 进一步说明钴与锑形成金属间化合物, 而锌则以碱式硫酸锌、氧化锌和金属锌的形式存在。

[关键词] Sb₂O₃; 硫酸锌电解液; 除钴

[中图分类号] TF 813

[文献标识码] A

锌是重要的有色金属之一, 在国民经济中占据重要地位。由于锌的熔点低, 熔体流动性良好, 锌合金容易压铸成型, 因而越来越多地应用于形状复杂、机械加工难度大的工件制造上。在汽车、航空、电子、仪器、仪表等工业, 日用五金以及工艺品中, 锌合金材料得到了广泛的应用。此外, 锌抗腐蚀性好, 主要用于镀锌方面; 锌还与多种有色金属形成合金, 作为耐磨材料应用于机械行业。

随着电积法生产锌越来越多地被应用, 硫酸锌溶液的净化成为保证电积顺利进行的基本条件。为了强化生产, 采用较高的电流密度, 为此必须进行深度净化, 使溶液中各种杂质的含量尽可能降低, 以保证获得优质的电锌产品。

目前国内外湿法炼锌厂采用除钴的方法归纳起来有两类, 一类是采用特殊的化学试剂(如黄药)沉钴法, 另一类是添加砷盐、锑盐等作活化剂的锌粉或合金置换除钴法。由于黄药除钴法和砷盐除钴法存在很多缺点^[1~5], 为此国内外大多数冶炼厂均采用锑盐净化除钴。有关锑盐净化除钴的研究已有报道^[6, 7], 但对 Sb₂O₃ 在硫酸锌溶液净化除钴过程中的机理目前尚未见报道。本文采用旋转圆盘法研究 Sb₂O₃ 在硫酸锌溶液净化除钴过程中的机理。

1 实验方法

1.1 实验原料

试验原料取自某铅锌冶炼厂净液车间, 溶液为除铜、镉后液; 锌粉为该厂自产雾化粗锌粉及外购电炉生产的细锌粉, 活化剂为 Sb₂O₃。除铜、镉后

液成分如表 1 所示。

表 1 除铜、镉后液成分

Table 1 Components of zinc sulphate solutions after removal of copper and cadmium (mg/L)

Element	Zn	Cu	Co	Cd	Sb	Fe	Ni	As
Content	137 g/L	4.24	4.93	9.40	0.035	3.50	1.60	0.008

1.2 实验过程

取除铜、镉后液 3000 mL 置于 5000 mL 的烧杯中, 试验条件为: 温度 85 ± 5 °C, pH 5.0, 粗锌粉 1 g/L, 细锌粉 2 g/L, Sb₂O₃ 2 mg/L, 转速 200 r/min, 净化时间 90 min。待净化完毕, 过滤溶液, 滤渣经洗涤后烘干。

1.3 测试方法

采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对除钴渣进行分析, 确定钴与锑的存在形式。

2 结果与讨论

2.1 三氧化二锑作为除钴活化剂的热力学分析

根据有关的热力学数据^[8~10], 计算 Co-Sb-H₂O 系电位-pH 图中各平衡线的反应式及计算式如表 2 所示。

根据表 2, 绘制 Co-Sb-H₂O 系电位-pH 图如图 1 所示。由图 1 可知, 在锌粉置换除钴过程中, 锑与钴形成金属间化合物, 从而提高了锌粉置换除钴的热力学推动力。

2.2 三氧化二锑的活化机理

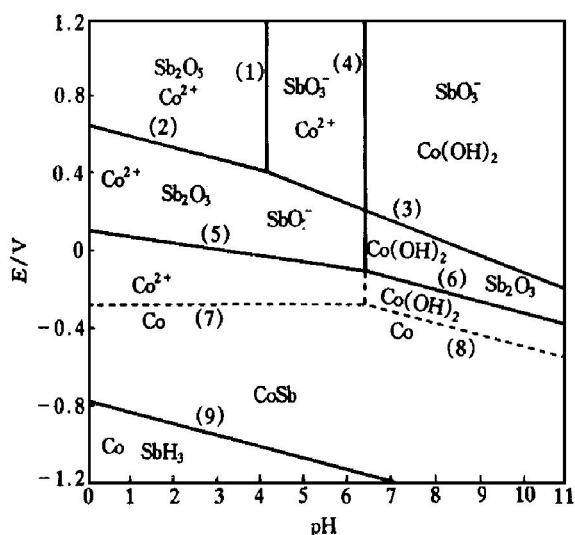
在硫酸锌溶液中, 三价锑的水溶物种为 HSbO₂

① [收稿日期] 1999- 10- 18; [修订日期] 2000- 02- 18

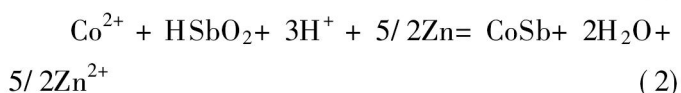
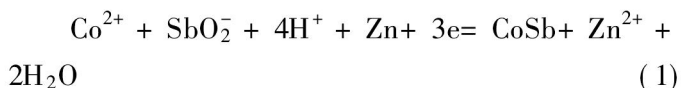
[作者简介] 郭忠诚(1965-), 男, 研究员, 工学博士。

表 2 Co-Sb-H₂O 系电位-pH 图中各平衡线的反应式及计算式Table 2 Reacting and calculating equations of equilibrium lines of Co-Sb-H₂O system in E-pH figure

No.	Reacting equation	Calculating equation
1	$2\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 4.16 + \lg a(\text{SbO}_3^-)$
2	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.649 - 0.0591 \text{ pH}$
3	$2\text{SbO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.772 - 0.08865 \text{ pH} + 0.02955 \lg a(\text{SbO}_3^-)$
4	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	$E = 0.4432 + 0.0197 \lg a(\text{SbO}_2^-) - 0.0788 \text{ pH}$
5	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 6.4 - 0.5 \lg a(\text{Co}^{2+})$
6	$2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e} = 2\text{CoSb} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 0.2649 - 0.0591 \text{ pH}$
7	$2\text{Co}^{2+} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 10\text{e} = 2\text{CoSb} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.1012 - 0.0331 \text{ pH} + 0.01299 \lg a(\text{Co}^{2+})$
8	$\text{CoSb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Co} + \text{SbH}_3(\text{g})$	$E = -0.776 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \lg p(\text{SbH}_3)$

图 1 Co-Sb-H₂O 系的电位-pH 图(25 °C, $a = 1$)Fig. 1 E-pH pattern of Co-Sb-H₂O system at 25 °C ($a = 1$)

与 SbO_2^- 。当有锌粉存在时, HSbO_2 和 SbO_2^- 被置换成金属锑, 并与析出的钴形成金属间化合物 CoSb , 其反应式为:



由 Co-Sb-H₂O 系电位-pH 图可知, CoSb 的电位比 Co^{2+}/Co 高 200 mV, 因此, 提高了锌粉置换除钴的热力学推动力, 有利于反应过程进行。

采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对除钴渣进行分析, 结果表明, 钴与锑形成金属间化合物, 而锌则以碱式硫酸锌、氧化锌和金属锌形式存在。镍、锌、钴、锑的 K_α 电子分布如图 2 所示。锑和钴的存在形式相同, 这说明它们结合形成化合物。

总之, 三氧化二锑的活化机理为: SbO_2^- 或 HSbO_2 被 Zn 还原与钴共沉积, 形成金属间化合物 CoSb , 而 CoSb 的稳定区较大, 其标准还原电极电势比 Co 正, 结果锌粉置换除钴过程的热力学趋势明显增加。

2.3 钴返溶机理探讨

在硫酸锌溶液二段净化除钴的过程中, 一般要加入 Sb_2O_3 和少量铜离子作为活化剂。当这些物质加入到溶液后, 被锌粉置换成为微电池的阴极, 而形成 Sb-Zn 微电池, 锌粉不断溶解, 而 Co^{2+} 不断析出, 达到净化除钴的目的。由于 Co 在 Cu 上的析出电势远远高于在 Sb 上的析出电势。结果 Co 优先在 Cu-Zn 微电池上析出, 当 Cu-Zn 微电池不再起作用时, 钴又在 Sb-Zn 微电池上获得电子析出。由 (1) 和 (2) 两式可知, 在钴析出的同时伴随着 H^+ 放电析出, 另外, 锌粉又不断溶解, 从而使锌粉附近表面的 pH 值升高, Zn^{2+} 浓度又增加, 因此, 形成碱式硫酸锌沉淀, 覆盖在锌粉表面。此外, 在压滤过程中, 由于溶液温度降低, 必然引起溶液 pH 值上升, 因为 $\text{pH}_i = \text{pH}_{(298)} \cdot \text{p}K_{w(t)} / \text{p}K_{w(298)}$, 其中 $\text{pH}_{(298)}$ 和 $\text{p}K_{w(298)}$ 为常数, 因此, 当温度 (t) 下降时, $\text{p}K_{w(t)}$ 上升, 故 $\text{pH}_{(t)}$ 升高, Zn^{2+} 形成碱式硫酸锌的趋势增大。随着时间延长, 碱式硫酸锌的量越来越多, 最终导致 Cu-Zn 和 Sb-Zn 微电池失去作用, 此时 Co 与 Sb 却形成微电池, Co 作为阳极而发生返溶。

3 结论

1) Co-Sb-H₂O 系的电位-pH 图表明, 在锌粉置换除钴过程中, 锑与钴形成金属间化合物, 从而提高了锌粉置换除钴的热力学推动力。三氧化二锑的活化机理为: SbO_2^- 或 HSbO_2 被 Zn 还原与钴共

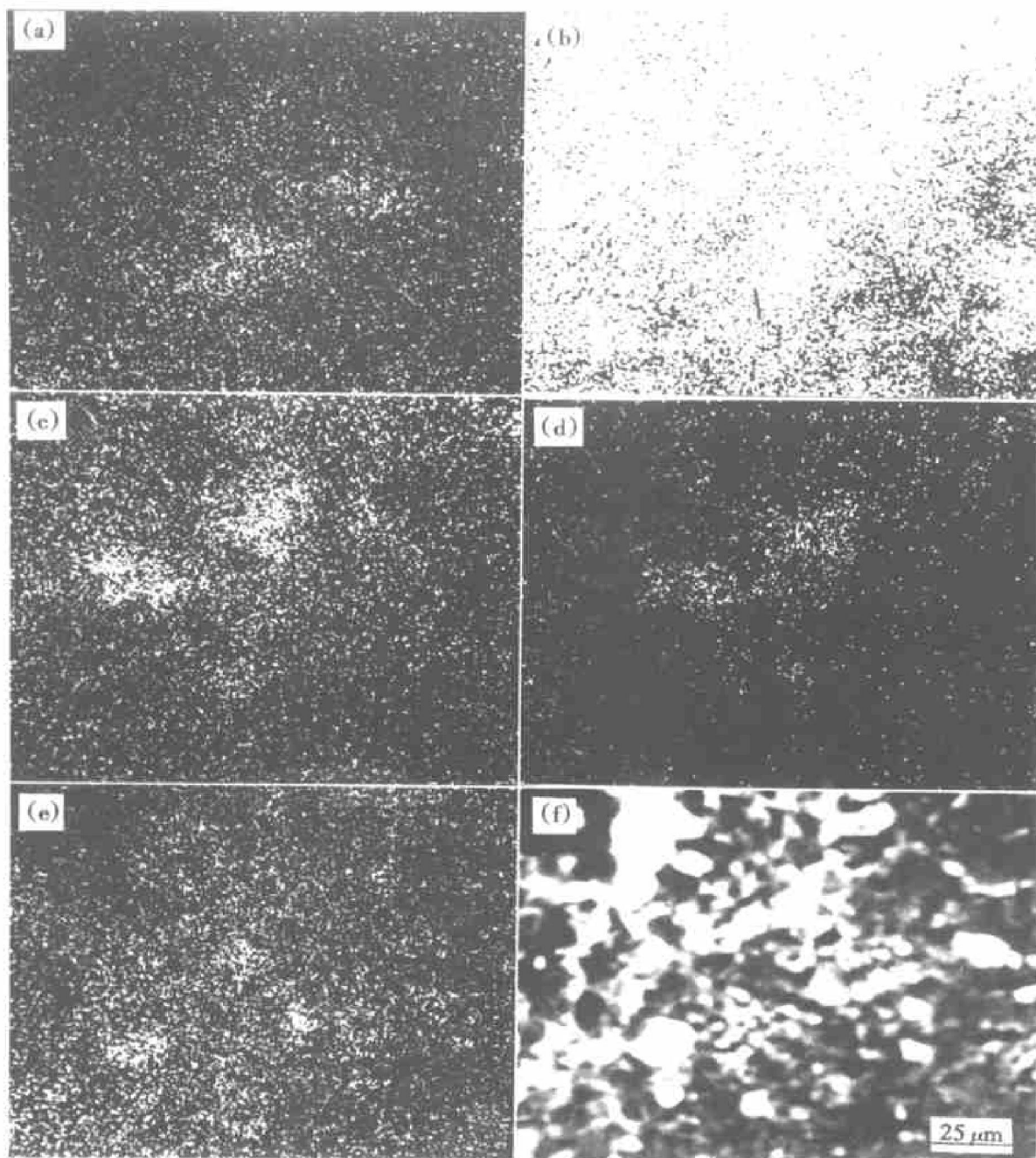


图 2 镍(a)、锌(b)、钴(c)、锑(d)和硫(e)元素的 K_α 电子分布图及除钴渣的表面形貌 (f) ($400\times$)

Fig. 2 K_α electron dispersions of elements Ni(a), Zn(b), Co(c), Sb(d) and S(e) and surface morphology of Co slag (f)

沉积, 形成金属间化合物 CoSb , 而 CoSb 的稳定区较大, 其标准还原电极电势比 Co 正, 结果锌粉置换除钴过程的热力学趋势明显增加。

2) 在除 Cu 和 Cd 后溶液中加入锌粉置换除钴时, 同时有 H^+ 被还原, 使锌粉表面附近 pH 值升高, 溶液中锌离子生成碱式硫酸锌沉淀而吸附在锌粉表面, 这不仅阻碍了钴的进一步置换, 而且置换产物中 Co 与 Sb 形成微电池, Co 作为阳极而反溶。

[REFERENCES]

- [1] CHENG Jin-zhan(程进展). 锌粉-黄药净液中降低锌粉消耗的途径 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 1992(6): 11.
- [2] XU Jin-fa(徐金法). 湿法炼锌净液流程的实践与分析 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 1988(1): 8.
- [3] HE Di-jian(何砥坚). 硫酸锌溶液净化流程的选择 [J]. Nonferrous Metallurgy(有色冶金), 1991(4): 9.
- [4] Frank L, et al. Kinetics of removal of cobalt from zinc

- sulphate electrolytes by cementation [J]. Hydrometallurgy, 1981, G4/1-G4/10.
- [5] WANG De-quan(王德全). 砷净液和锑净液除钴的进展 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 1995(4): 9.
- [6] CHANG Fa-ke(常发科). 硫酸锌溶液锑盐净液除钴 [J]. Yunnan Metallurgy(云南冶金), 1991(1): 6.
- [7] XU Cheng-kun(徐承坤). 硫酸锌溶液中锌粉净化除钴的机理 [J]. J of Northeastern Institute of Technology, 1987(1): 29.
- [8] YANG Xi-zhen(杨熙珍) and YANG Wu(杨武). The Potential-pH Diagram and its Applying of Metal Corrosion Electrochemistry and Thermodynamics(金属腐蚀电化学热力学电位-pH图及其应用) [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1991. 232.
- [9] Pourbaix M A. Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions [M]. Oxford Pergamon, 1966.
- [10] Barner H E and Scheuerman R V. Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1978.

Mechanism of Sb_2O_3 in removal of cobalt in zinc sulphate solution

GUO Zhong-cheng¹, YAN Jiang-feng², YANG Xian-wan¹

(1. Department of Metallurgy,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China;

2. Department of Metallurgy,

Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, P. R. China)

[Abstract] Potential-pH pattern of Co-Sb- H_2O system shows that the thermodynamic driving power of removal of cobalt by cementation using zinc powder is raised when metallic compound (CoSb) is formed between cobalt and antimony during removal of cobalt by cementation using zinc powder; scanning electron microscopy and X-ray diffraction display that antimony exists in the same forms with nickel and cobalt. It is clear that cobalt and antimony form metallic compound (CoSb), zinc exists in the forms of basic zinc sulphate, zinc oxide and zinc.

[Key words] Sb_2O_3 ; zinc sulphate electrolyte; removal of cobalt

(编辑 彭超群)