



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114196838 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(21) 申请号 202111533586.4

(22) 申请日 2021.12.15

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72) 发明人 王仕兴 张金梁 张利波 王帅

(74) 专利代理机构 天津煜博知识产权代理事务  
所(普通合伙) 12246

代理人 朱维

(51) Int. Cl.

G22B 19/20 (2006.01)

G22B 3/44 (2006.01)

G25C 1/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,属于湿法冶金技术领域。本发明采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~4.8,加热升温并维持温度为70~85℃,在搅拌条件下,加入活化剂、金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除钴反应40~60min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到钴净化渣和惰性磨料。本发明方法具有反应速度快、还原剂用量少,容易实现硫酸锌溶液深度净化、净化渣中钴品位高、为硫酸锌电解液补充锰离子及保护阳极、不引入危害锌电积的杂质、工艺过程简单、磨料易分离回收及多次利用等特点。

1. 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于,具体步骤如下:

采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~4.8,加热升温并维持温度为70~85℃,在搅拌条件下,加入活化剂、金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除钴反应40~60min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到钴净化渣和惰性磨料。

2. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于:含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为135~150g/L, $\text{Co}^{2+}$ 浓度为30~50mg/L。

3. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于:活化剂为 $\text{Cu}^{2+}$ 离子和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为20~50mg/L, $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为2~4mg/L。

4. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于:惰性磨料为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,惰性磨料与金属锰粉质量比为(1~4):1。

5. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于:金属锰粉的加入量为Co置换理论值的35~55倍。

6. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,其特征在于:超声功率为80~150w。

## 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,属于湿法冶金技术领域。

### 背景技术

[0002] 在湿法炼锌浸出过程中,钴是一种对湿法炼锌工艺极其有害的杂质元素和最难去除的杂质,其浓度超过一定量时,会导致电锌质量下降、电流效率较低,甚至会发生烧板现象。因此,湿法炼锌工艺对系统中钴浓度有极其严格要求,通常要求钴浓度小于0.6mg/L。另一方面,随着大极板电解作业和机械剥锌等技术的应用,对硫酸锌溶液的质量要求更高,迫切需要深度脱除硫酸锌溶液中的钴杂质。

[0003] 目前,从硫酸锌净化除钴的方法大体分为有机沉淀法、氧化沉淀法和锌粉置换法三大类,其中以锌粉置换法最为成熟和应用最广泛。然而,单一的锌粉置换除钴效果并不理想,即使用几百倍当量的锌粉也难以达到效果。所以工业生产上往往在硫酸锌溶液中加入硫酸铜、砷盐、铈盐等活化剂除钴,降低Co超电压,促进Co的净化。添加砷盐法由于会产生剧毒的AsH<sub>3</sub>气体,所以湿法炼锌企业一般采用添加铈盐法。然而即使在添加剂铈盐及铜离子作用下,该工艺仍然存在锌粉需要理论量的100~300倍、锌粉消耗量大、工艺指标稳定性差、除钴深度差、钴易复溶、净化渣含钴低等不足。究其原因:①钴属于元素周期表上第八族铁系元素,从溶液中析出的超电位较大。钴与锌形成电位更正的合金,降低置换反应的热力学推动力;②锌粉置换净化除杂过程,锌粉被置换产物包裹严重、易团聚、置换反应速度慢。

[0004] 金属锰的标准电极电位(-1.18V)比锌的电极电位(-0.76V)低,用锰作为还原剂,一方面可以增加被置换金属与还原剂间的热力学推动力,加快反应过程。另一方面,随着电积生产过程的进行,硫酸锌溶液中的Mn<sup>2+</sup>会发生贫化而导致阳极寿命缩短和增加析出锌中铅含量。净化过程中金属锰作为硫酸锌溶液中钴的还原剂,在除铜镉的同时又起向溶液中补入Mn<sup>2+</sup>的作用。用Zn-Mn-Mg-Al-Pb合金粉和金属锰粉净化硫酸锌溶液剂,此两法有一定效果,但锰合金制备工艺复杂且净化剂消耗量大,未能解决置换产物层包覆问题。

### 发明内容

[0005] 本发明针对现有技术下硫酸锌净化除钴的问题,提供一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,在超声波作用下,以金属锰粉为净化剂、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为惰性磨料、铈盐和Cu<sup>2+</sup>为活化剂,在特定温度和pH值下,金属锰粉加入待净化的硫酸锌溶液,开启搅拌使锰粉悬浮置换钴,实现硫酸锌溶液深度净化,并产出钴含量高的净化渣。

[0006] 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,具体步骤如下:

[0007] 采用硫酸将含有Co<sup>2+</sup>的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~4.8,加热升温并维持温度为70~85℃,在搅拌条件下,加入活化剂、金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除钴反应40~60min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到钴净化渣和惰性磨料;

[0008] 所述含有Co<sup>2+</sup>的硫酸锌溶液中Zn<sup>2+</sup>浓度为135~150g/L,Co<sup>2+</sup>浓度为30~50mg/L;

[0009] 所述活化剂为 $\text{Cu}^{2+}$ 离子和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为20~50mg/L,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为2~4mg/L;

[0010] 所述搅拌速率为300~500rpm;

[0011] 所述惰性磨料为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 惰性磨料与金属锰粉质量比为(1~4):1;优选的, 惰性磨料的粒度为20~50目;

[0012] 所述金属锰粉的加入量为Co置换理论值的35~55倍;

[0013] 所述超声功率为80~150w, 超声波功率不宜过大, 超声时间不宜过长, 否则容易导致净化渣中的Co反溶, 造成硫酸锌净化液中Co杂质浓度偏高;

[0014] 所述除钴硫酸锌溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度小于0.6mg/L,  $\text{Mn}^{2+}$ 浓度为1~8g/L。

[0015] 超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的原理: 超声波的热效应、机械效应及空化效应为硫酸锌溶液的净化除钴过程提供特定环境, 可加快溶液中的离子传质, 防止锌粉团聚及包裹; 活化剂 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等可以使锑与钴形成金属间化合物, 从而提高了锰粉置换除钴的热力学推动力; 惰性磨料在搅拌过程中与置换剂产生摩擦和磨蚀, 及时带走锰粉表面的钴产物, 防止锰粉团聚及包裹, 使锰粉在除杂反应中保持活性, 从而实现降低锰粉用量、加速净化速度以及深度净化的目的; 当同时施加超声波、活化剂和惰性磨料时, 既可以增加锰粉置换除钴的热力学推动力, 也可以破坏置换还原剂锰粉表面包覆的产物层, 使锰粉得到充分利用, 实现深度除钴, 同时也能降低还原剂的使用量以及提高净化渣中钴的品位。

[0016] 本发明的有益效果是:

[0017] (1) 本发明方法具有反应速度快、还原剂用量少, 容易实现硫酸锌溶液深度净化、净化渣中钴品位高、不引入危害锌电积的杂质、磨料易分离回收及多次利用、工艺过程简单等特点;

[0018] (2) 本发明采用的金属锰粉还原电势高、活性强、对除钴净化效率高、用量少、成本低。同时可为硫酸锌电解液补充锰离子及保护阳极。

## 具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明, 但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0020] 实施例1: 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法, 具体步骤如下:

[0021] 采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.8, 加热升温并维持温度为70℃, 在搅拌速率为500rpm条件下, 加入活化剂( $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、金属锰粉和惰性磨料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )并在超声功率为80W条件下除钴反应50min, 固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体, 固体经相分离得到Co含量为4.87%的钴净化渣和惰性磨料; 其中含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为140.5g/L,  $\text{Co}^{2+}$ 浓度为50mg/L;  $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为30mg/L,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为3mg/L; 惰性磨料的粒度为20~50目, 惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1; 金属锰粉的粒度小于100目, 纯度为99.7%, 金属锰粉的加入量为Co置换理论值的30倍;

[0022] 本实施例除钴硫酸锌溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度为0.56mg/L,  $\text{Mn}^{2+}$ 浓度为1.31g/L, 钴的脱除率为98.88%。

[0023] 实施例2:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,具体步骤如下:

[0024] 采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.5,加热升温并维持温度为75℃,在搅拌速率为450rpm条件下,加入活化剂( $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、金属锰粉和惰性磨料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )并在超声功率为100W条件下除钴反应50min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到Co含量为4.97%的钴净化渣和惰性磨料;其中含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为140.5g/L, $\text{Co}^{2+}$ 浓度为50mg/L; $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为30mg/L, $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为3mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1;金属锰粉的粒度小于100目,纯度为99.7%,金属锰粉的加入量为Co置换理论值的45倍;

[0025] 本实施例除钴硫酸锌溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度为0.17mg/L, $\text{Mn}^{2+}$ 浓度为2.03g/L,钴的脱除率为98.88%。

[0026] 实施例3:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,具体步骤如下:

[0027] 采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.5,加热升温并维持温度为80℃,在搅拌速率为500rpm条件下,加入活化剂( $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、金属锰粉和惰性磨料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )并在超声功率为80W条件下除钴反应50min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到Co含量为4.02%的钴净化渣和惰性磨料;其中含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为142.5g/L, $\text{Co}^{2+}$ 浓度为40mg/L; $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为25mg/L, $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为3mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为1.5:1;金属锰粉的粒度小于100目,纯度为99.85%,金属锰粉的加入量为Co置换理论值的40倍;

[0028] 本实施例除钴硫酸锌溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度为0.31mg/L, $\text{Mn}^{2+}$ 浓度为1.42g/L,钴的脱除率为99.22%。

[0029] 实施例4:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,具体步骤如下:

[0030] 采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.0,加热升温并维持温度为85℃,在搅拌速率为500rpm条件下,加入活化剂( $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、金属锰粉和惰性磨料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )并在超声功率为120W条件下除钴反应40min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到Co含量为4.13%的钴净化渣和惰性磨料;其中含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为142.5g/L, $\text{Co}^{2+}$ 浓度为40mg/L, $\text{Cu}^{2+}$ 离子的加入量为25mg/L, $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的加入量为3mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1;金属锰粉的粒度小于100目,纯度为99.8%,金属锰粉的加入量为Co置换理论值的50倍;

[0031] 本实施例除钴硫酸锌溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度为0.22mg/L, $\text{Mn}^{2+}$ 浓度为1.75g/L,钴的脱除率为99.45%。

[0032] 实施例5:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除钴的方法,具体步骤如下:

[0033] 采用硫酸将含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.5,加热升温并维持温度为85℃,在搅拌速率为400rpm条件下,加入活化剂( $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、金属锰粉和惰性磨料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )并在超声功率为150W条件下除钴反应50min,固液分离得到除钴硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到Co含量为4.63%的钴净化渣和惰性磨料;其中含有 $\text{Co}^{2+}$ 的硫酸锌溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度

为142.5g/L;Co<sup>2+</sup>浓度为50mg/L,Cu<sup>2+</sup>离子的加入量为35mg/L,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入量为3mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1;金属锰粉的粒度小于100目,纯度为99.9%,金属锰粉的加入量为Co置换理论值的47倍;

[0034] 本实施例除钴硫酸锌溶液中Co<sup>2+</sup>浓度为0.45mg/L,Mn<sup>2+</sup>浓度为2.09g/L,钴的脱除率为99.10%。

[0035] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。