



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03119136.3

[43] 公开日 2004 年 9 月 22 日

[11] 公开号 CN 1530452A

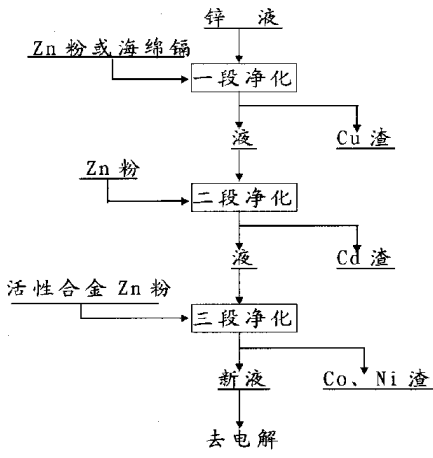
[22] 申请日 2003.3.14 [21] 申请号 03119136.3
[71] 申请人 中国有色工程设计研究总院
地址 100038 北京市海淀区复兴路 12 号
[72] 发明人 李 锋 刘金山 王魁珽 徐庆新

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 7 页

[54] 发明名称 一种从硫酸锌溶液中除铜、除镉和除钴的方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及一种硫酸锌溶液一段净化除铜、二段除镉和三段除钴的方法和实现该方法的装置。通过采用多个反应器串联连续除铜、除镉及活性锌粉除钴，可以实现 Cu、Cd、Co 三种元素的分离，分别得到含 Cu 高达 55 ~ 85% 铜渣、含 Cd 高达 55 ~ 70% 镉渣及钴渣，减少了铜、镉渣的后序处理工序并节省了锌粉，除铜、镉的锌粉消耗量也由现有生产技术的 4 ~ 5 倍降至 1.5 ~ 2.0 倍，除铜、除镉可以连续化作业，该方法和装置特别适合于湿法炼锌厂的锌液净化工艺。



ISSN 1008-4274

1. 一种硫酸锌溶液净化除铜、除镉和除钴(镍)的方法, 该方法依次采用如下除去杂质次序: 除铜、除镉和除钴;

(1) 除铜

除铜可采用间断或连续两种方式:

间断除铜是在含 Cu、Cd、Co 溶液的搅拌槽中加入一定量的锌粉, $Zn/Cu=1.05\sim1.15$ (摩尔比), 温度 $50\sim70^{\circ}\text{C}$, 反应 $0.5\sim2.0\text{h}$, 过滤即可;

连续除铜采用 3~5 个反应器, 当采用 4~5 个反应器时, 其中一个可以作为切换备用, 反应器之间相互串联连接; 每个反应器有一底部进液口和一个上部溢流液出口, 溢流液可以有两个去向, 一是直接或经过水力旋流器后进入下一反应器, 二是经过过滤或经过水力旋流器或经过水力旋流器、过滤后进入下一净化段;

以 4 个反应器为例, 其中一个作切换备用, 含 Cu、Cd、Co 的硫酸锌溶液(中浸后液)从 1#反应器进入, 经 2#反应器, 最终从 3#反应器流出后进入下一净化段, 溶液与每个反应器内予加的锌粉或含 Cd 锌粉或海绵镉反应, 当 1#反应器内的锌粉或海绵镉反应耗尽, 变成铜粉时, 除铜前液(中浸后液)不再进入 1#反应器, 而直接进入 2#反应器, 经 3#反应器, 最终从 4#反应器流出后进入下一净化段, 这时可以放出 1#反应器物料, 过滤洗涤可得到含 Cu 品位高的铜粉; 当 2#反应器反应完全时, 除铜前液(中浸后液)不再进入 2#反应器, 而从 3#反应器进入, 经 4#反应器, 最终从 1#反应器流出, 再进入下一净化段, 通过反应器之间的循环操作, 从而实现连续除铜作业;

采用 3 个反应器时, 溶液连续通过 3 个反应器, 当 1#反应器内反应完成后, 在放出铜渣和重新装入锌粉的过程中, 这时溶液只通过 2#、3#反应器, 当 1#反应器准备好后接在 2#、3#反应器后面, 溶液继续连续通过 3 个反应器; 当 2#反应器完成反应放出渣、装好料后接在 3#、1#反应器之后; 依此类推, 实现 3 个反应器之间的循环。

连续除铜每个反应器中锌粉加入量与该反应器的容积比为 $0.1\sim0.5(\text{t}/\text{m}^3)$, 反应器上部溶液流速为 $0.25\sim4\text{m}/\text{h}$, 反应温度为

20~70℃；

(2) 除镉

连续除镉采用 3~5 个反应器，采用 4~5 个反应器时，其中一个可以作为切换备用，反应器之间相互串联连接；每个反应器有一底部进液口和一个上部溢流液出口，溢流液可以有两个去向，一是直接或经过水力旋流器后进入下一反应器，二是经过过滤或经过水力旋流器或经过水力旋流器、过滤后进入下一净化段；

以 4 个反应器为例，其中一个切换备用，除铜后液（除镉前液）从 1#反应器进入，经 2#反应器，最终从 3#反应器流出后进入下一净化段，溶液与每个反应器内予加的锌粉反应，当 1#反应器内的锌粉反应耗尽，变成镉粉时，除镉前液不再进入 1#反应器，而直接进入 2#反应器，经 3#反应器，最终从 4#反应器流出后进入下一净化段，这时可以放出 1#反应器的物料，过滤洗涤可得到含 Cd 品位高的镉粉；当 2#反应器反应完全时，除镉前液不再进入 2#反应器，而从 3#反应器进入，经 4#反应器，最终从 1#反应器流出，再进入下一净化段，通过反应器之间的循环操作，从而实现连续除镉作业；

采用 3 个反应器时，溶液连续通过 3 个反应器，当 1#反应器内反应完成后，在放出镉渣和重新装入锌粉的过程中，这时溶液只通过 2#、3#反应器，当 1#反应器准备好后接在 2#、3#反应器后面，溶液继续连续通过 3 个反应器；当 2#反应器完成反应放出渣、装好料后接在 3#、1#反应器之后；依此类推，实现 3 个反应器之间的循环。

连续除镉每个反应器中锌粉加入量与该反应器的容积比为 $0.1\sim 0.5(t/m^3)$ ，反应器上部溶液流速为 $0.25\sim 4m/h$ ，反应温度为 $15\sim 65^\circ C$ ；

(3) 除钴

除钴可采用传统的除钴方法或湿法合成的活性合金锌粉除钴方法，除钴温度 $30\sim 95^\circ C$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中连续除铜温度为 $20\sim 55^\circ C$ ，连续除镉温度为 $15\sim 50^\circ C$ 。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述的连续除铜温度为 $20\sim 30^\circ C$ ，连续除镉温度为 $15\sim 25^\circ C$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中所述的湿法合成的活性合金锌粉除钴温度为 $75\sim 95^{\circ}\text{C}$,
5. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述的锌粉为电炉或喷吹锌粉, 其中除铜和除镉所用的锌粉纯度符合 0#或 1# 锌。
6. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中连续除铜或除镉的每个反应器的反应终点采用电位检测方法。
7. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述的湿法合成含 Pb-Sb 的活性合金锌粉的方法为:

将锌粉、黄丹 (PbO)、工业锑白 (Sb_2O_3)、碱 (NaOH) 按 100: 1~2: 0.05~0.1: 2~4 比例(重量比)混合, 再用水浆化, 液固比 $\text{L/S}=3.0\sim 8.0$, 温度 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$, 反应 1~2h, 得到活性合金锌粉。

8. 按照权利要求 1 或 7 的方法, 其中所述的活性合金锌粉成分为 $\text{Pb}1\sim 2\%$, $\text{Sb}0.04\sim 0.1\%$ 。

9. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述的锌粉粒度为 $40\sim 300\ \mu\text{m}$ 。

10. 按照权利要求 1、5 或 9 的方法, 其中所述的除铜和除镉所用的锌粉粒度为 $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 。

11. 一种用于实现权利要求 1 的连续除铜或连续除镉方法的装置, 该装置包括 3~5 个反应器、输送泵、水力旋流器和/或过滤器, 并可在每个泵前另配有贮槽, 其中反应器、贮槽、泵、水力旋流器和过滤器之间通过管道和阀门连接, 各反应器之间为串联循环连接; 净化前液通过管道、阀门与每个反应器的底部进液口相连, 每个反应器的溢流口采用如下两种连接方式:

- (1) 与溢流口连接的管道分成两个支管, 一个支管经过泵与下一反应器的底部进液口相连, 另一支管经过泵、过滤器与下一净化段相接;
- (2) 经过泵与水力旋流器的进口相连, 水力旋流器的底流返回该反应器, 与水力旋流器溢流口连接的管道分成两个支管, 一个支管直接或经过泵后与下一反应器的底部进液口相连, 另一支管直接或经过泵、过滤器与下一净化段相接;

其中所述的反应器为上部直径大, 而中下部直径相对小的设备, 其中反应器的中下部为倒锥形或倒圆台形或圆柱形或及其组合结构, 反应器高度与反应器上部直径比 ≥ 1.2 , 反应器的上部有

溢流堰，反应器的下部有进液口和排渣口，反应器顶部设有盖板，盖板上有加料口或加料口及水力旋流器底流返回口。

12. 根据权利要求 11 中所述的装置，其特征在于，其中所述的各个反应器分别均匀地呈环形分布形式。

13. 根据权利要求 11 或 12 中所述的装置，其特征在于，所述的反应器内装有搅拌装置，搅拌桨轴与反应器轴线同心，其中搅拌桨有两种连接固定方式：

(1) 上固定式，搅拌桨与反应器盖板上的电机和减速器相连，搅拌桨的最下方位于反应器的底部，搅拌桨过长时，搅拌轴可用反应器底部的预置轴套予以限定；排渣口位于反应器的正下方或侧面；

(2) 下固定式，搅拌桨通过反应器与反应器下方的电机相连，当搅拌桨过长时，搅拌轴用反应器盖板上的轴承予以限定；排渣口位于反应器底部的侧面。

14. 根据权利要求 13 中所述的装置，其特征在于，所述的搅拌器为桨式或开启涡轮式，其中搅拌桨不同高度位置的桨叶直径大小随反应器内壁直径大小而变化。

15. 根据权利要求 11—14 之一的所述装置，其特征在于，所述的反应器进液口位于反应器底部的侧面，并与之相切。

16. 根据权利要求 11 中所述的装置，其特征在于，其中所述的过滤器为管式过滤器或板框过滤器。

17. 根据权利要求 11 中所述的装置，其特征在于，其中所述的泵和阀门采用电动或气动进行自动开启和关闭控制。

一种从硫酸锌溶液中除铜、除镉和除钴的方法及其装置

技术领域

本发明涉及一种从硫酸锌溶液中除铜、除镉和除钴的方法及实现该方法的装置，本发明的方法和装置特别适于湿法炼锌厂的锌液净化工艺。

背景技术

锌液净化一般是指除去硫酸锌溶液中的 Cu、Cd、Co 等杂质以满足锌电积的要求，同时富集 Cu、Cd、Co 等有价值金属，以便进一步回收。

净液主要是采用锌粉置换法，除去比锌电极电位高的杂质金属。1996 年 5 月出版的《重有色金属冶炼设计手册》，铅锌钼卷，第 311~319 页和 2001 年 4 月中南大学出版社出版的《湿法炼锌学》第 277~326 页上分别介绍了世界各国及不同湿法炼锌厂家根据技术水平和原料等具体情况分别采用不同的锌液净液工艺流程和方法。按净液段数分有一段、二段、三段和四段；按作业方式区分为连续和间断；按元素除杂的先后顺序及不同组合通常又分如下几种情况。

- (1) 一段除 Cu、Co、Ni，二段除 Cd；
- (2) 一段除 Cu、Cd，二段除 Co、Ni；
- (3) 一段除 Cu、Cd、Co、Ni，二段除残 Cd；
- (4) 一段除去大部分 Cu、二段除 Co、Ni 和残 Cu，三段除 Cd；
- (5) 一段除去大部分 Cu、二段除 Cd、残 Cu 和一部分 Co (全部 Ni)，三段除余 Co。

上述除钴镍过程中还需要加砷、锑盐或其氧化物做活化剂或者直接用含 Pb-Sb 的合金锌粉，通常情况下，除钴溶液还需要含一定浓度铜离子或补加硫酸铜。另外，除钴也可直接采用黄药或 β -萘酚等方法。因置换除镉比除铜困难，要求锌粉倍数多，同时

传统的除镉过程也要求溶液中有一定的 Cu/Cd 比 (3~4), 才能达到深度除镉的目的, 否则也应补加硫酸铜。

世界上大多数厂家采用第 (1)、(2) 方式, 该方法的缺点是铜镉渣需要进一步分离, 后续处理工艺复杂。国内厂家除采用第 (2) 方式外, 还有许多采用第 (3) 方式, 该渣中 Cu、Cd、Co (Ni) 混合在一起, 难于处理, 一般厂家堆积或外卖。这些净化工艺三种元素不能得到直接分离, 净化过程锌粉消耗量大。为了回收这些净化渣中 Cu、Cd 或 Co (Ni) 等有价金属, 还需要对它们进行进一步分离, 通常采用净化渣酸浸后再用锌粉置换净化处理, 一般酸溶过程中 Cu 基本上不被浸出, 但 Cd、Co 会溶解进入溶液, 需要继续置换除镉、钴, 二次消耗锌粉, 生产成本大大增加。

奥托昆普科科拉锌厂采用第 (4) 种工艺, 锌粉消耗量低, 除钴过程 Cd 不沉淀, Cu、Cd 渣主金属品位高。缺点是一段除铜不彻底, 为易于除钴, 残留 Cu~100mg/L, 该残铜进入二段钴渣, 并且二段除 Co (Ni) 需要用毒性大的砒霜做添加剂。

美国科珀斯克里斯提电锌厂采用第 (5) 种方式, Cu、Cd、Co 三种元素可初步得到分离, 但缺点也是一段除铜不彻底, 残留 Cu 6~36 mg/L, 这部分 Cu 会进入 Cd 渣, 同时二段除镉过程会有 50% Co 和全部的 Ni 进入 Cd 渣, Cd 渣质量差, 加大了 Cd 渣的后续处理难度, Cu、Cd、Co 三种元素分离的并不彻底, 可见流程不十分理想。也未报道该三段渣的金属品位。

发明内容

为了克服前述方法中净化过程 Cu、Cd 不分离或不能彻底分离的缺点, 本发明提出了一种分离 Cu、Cd、Co (Ni) 三种元素的方法, 该方法依此采用如下除去杂质次序: 除铜、除镉和除钴;

(1) 除铜

除铜可采用间断或连续两种方式:

间断除铜是在一槽含 Cu、Cd、Co 的溶液中加入一定量的锌粉, $Zn/Cu=1.05\sim1.15$ (摩尔比), 温度 $50\sim70^{\circ}\text{C}$, 反应 $0.5\sim2.0\text{h}$, 过滤即可;

连续除铜采用 3~5 个反应器，采用 4~5 个反应器时，其中一个可以作为切换备用；每个反应器有一底部进液口和一个溢流液出口，溢流液可以有两个去向，一是直接或经过水力旋流器后进入下一反应器，二是经过过滤或经过水力旋流器或经过水力旋流器、过滤后进入下一净化段；

以 4 个反应器为例，其中一个作为切换备用，含 Cu、Cd、Co 的硫酸锌溶液(中浸后液)从 1#反应器进入，经 2#反应器，最终从 3#反应器流出后进入下一净化段，溶液与每个反应器内予加的锌粉或含 Cd 锌粉或海绵镉反应，当 1#反应器内的锌粉或海绵镉反应耗尽，变成铜粉时，除铜前液（中浸后液）不再进入 1#反应器，而直接进入 2#反应器，经 3#反应器，最终从 4#反应器流出后进入下一净化段，这时可以放出 1#反应器物料，过滤洗涤可得到含 Cu 品位高的铜粉；当 2#反应器反应完全时，除铜前液（中浸后液）不再进入 2#反应器，而从 3#反应器进入，经 4#反应器，最终从 1#反应器流出，再进入下一净化段；通过反应器之间的循环操作，从而实现连续除铜作业；

采用 3 个反应器时，溶液连续通过 3 个反应器，当 1#反应器内反应完成后，在放出铜渣和重新装入锌粉的过程中，这时溶液只通过 2#、3#反应器，当 1#反应器准备好后接在 2#、3#反应器后面，溶液继续连续通过 3 个反应器；当 2#反应器完成反应放出渣、装好料后接在 3#、1#反应器之后；依此类推，实现 3 个反应器之间的循环。

（2）除镉

除镉过程与除铜过程类似：连续除镉采用 3~5 个反应器，采用 4~5 个反应器时，其中一个可以作为切换备用；每个反应器有一底部进液口和一个溢流液出口，溢流液可以有两个去向，一是直接或经过水力旋流器后进入下一反应器，二是经过过滤或经过水力旋流器或经过水力旋流器、过滤后进入下一净化段；

以 4 个反应器为例，其中一个切换备用，除铜后液（除镉前液）从 1#反应器进入，经 2#反应器，最终从 3#反应器流出后进入下一净化段，溶液与每个反应器内予加的锌粉反应，当 1#反应器内的锌粉反应耗尽，变成镉粉时，除镉前液不再进入 1#反应器，

而直接进入 2#反应器, 经 3#反应器, 最终从 4#反应器流出后进入下一净化段, 这时可以放出 1#反应器物料, 过滤洗涤可得到含 Cd 品位高的镉粉; 当 2#反应器反应完全时, 除镉前液不再进入 2#反应器, 而从 3#反应器进入, 经 4#反应器, 最终从 1#反应器流出, 再进入下一净化段, 通过反应器之间的循环操作, 从而实现连续除镉作业;

采用 3 个反应器时, 溶液连续通过 3 个反应器, 当 1#反应器内反应完成后, 在放出镉渣和重新装入锌粉的过程中, 这时溶液只通过 2#、3#反应器, 当 1#反应器准备好后接在 2#、3#反应器后面, 溶液继续连续通过 3 个反应器; 当 2#反应器完成反应放出渣、装好料后接在 3#、1#反应器之后; 依此类推, 实现 3 个反应器之间的循环。

(3) 除钴:

除钴可采用传统的除钴方法, 如加砷、锑盐或其氧化物做活化剂的锌粉置换法, 该法除钴一般要求溶液含有一定浓度铜离子, 也可采用黄药或 β -萘酚等方法。也可直接采用本发明的湿法合成的含 Pb-Sb 的合金锌粉, 并且在较高温度如 $>85^{\circ}\text{C}$ 时, 溶液中不含 Cu 也能达到深度除钴的目的。

其中湿法合成含 Pb-Sb 的活性合金锌粉的方法为:

将锌粉(电炉或喷吹锌粉)、黄丹(PbO)、工业锑白(Sb_2O_3)、碱(NaOH)按 100: 1~2: 0.05~0.1: 2~4 比例(重量比)混合, 再用水浆化, 液固比 $\text{L/S}=3.0\sim 8.0$, 温度 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$, 反应 1h, 即可得到活性合金锌粉。活性锌粉的优化成分为: Pb 1~2%, Sb 0.04~0.1%, $\text{Sb/Co}=0.1\sim 0.3$ 。

连续除铜或除镉采用串联连接的 3~5 个反应器为一个系列, 每个系列采用几个反应器主要与溶液含 Cu、Cd 的浓度和反应器的大小等因素有关; 视生产规模大小可采用多个系列。

三段净化工艺条件:

连续除铜: 各反应器温度为 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$, 较好的温度范围在 $20\sim 55^{\circ}\text{C}$, 最好温度在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。锌粉为一般电炉、喷吹锌粉(锌冶炼厂可自产或外购), 锌粉纯度最好为 1#或 0#锌成份。锌粉粒度一般在 $40\sim 300\mu\text{m}$, 最好在 $100\sim 200\mu\text{m}$ 。连续除铜每个反应器

中锌粉加入量与该反应器的容积比为 $0.1\sim 0.5(t/m^3)$ ，实际锌粉加入量与反应器中下部的体积有关，体积大，则锌粉加入量多；反应器上部溶液流速为 $0.25\sim 4m/h$ ，溶液在每个反应器内的停留时间视具体情况而定，一般与溶液流速、反应器结构尺寸、锌粉粒度等因素有关；最好每个反应器是在搅拌状态下进行反应。

除镉：各反应器内温度 $15\sim 65^\circ C$ ，较好的温度范围在 $15\sim 50^\circ C$ ，最好温度在 $15\sim 25^\circ C$ ；锌粉为一般电炉、喷吹锌粉，锌粉纯度最好为 1#或 0#锌成份。锌粉粒度一般在 $40\sim 300\mu m$ ，最好在 $100\sim 200\mu m$ ；每个反应器锌粉加入量与该反应器的容积比为 $0.1\sim 0.5(t/m^3)$ ，反应器上部溶液流速为 $0.25\sim 4m/h$ ，溶液在每个反应器内的停留时间视具体情况而定。最好每个反应器是在搅拌状态下进行反应。

除钴：黄药除钴温度 $35\sim 50^\circ C$ ，反应时间 $15\sim 30min$ ； β -萘酚除钴温度 $55\sim 65^\circ C$ ，反应时间 $1\sim 2h$ ；砷盐或锑盐锌粉除钴温度 $70\sim 95^\circ C$ ；活性合金锌粉除钴温度 $75\sim 95^\circ C$ ，较好在 $85\sim 90^\circ C$ 。锌粉除钴反应时间 $2\sim 3h$ 。

一种用于实现本发明的连续除铜或除镉方法的装置，该装置包括 3~5 个反应器、输送泵、水力旋流器和/或过滤器，并可在每个泵前另配有贮槽，其中反应器、贮槽、泵、水力旋流器和过滤器之间通过管道和阀门连接，各反应器之间为串联循环连接；净化前液通过管道、阀门与每个反应器的底部进液口相连，每个反应器的溢流口可以有如下两种连接方式：

- (1) 与溢流口连接的管道分成两个支管，一个支管经过泵与下一反应器的底部进液口相连，另一支管经过泵、过滤器与下一净化段相接；
- (2) 经过泵与水力旋流器的进口相连，水力旋流器的底流返回该反应器，与水力旋流器溢流口连接的管道分成两个支管，一个支管直接或经过泵后与下一反应器的底部进液口相连，另一支管直接或经过泵、过滤器与下一净化段相接。

除铜和除镉均可采用相同的反应器，也可采用不同结构的反应器。

各个反应器可采用直线分布，优选采用环形均布，好处是管

线长度可均等。

所述的反应器为上部直径大，而中下部直径相对小的设备，其中反应器的中下部为倒锥形或倒圆台形或圆柱形或及其组合结构，反应器高度与反应器上部直径比 ≥ 1.2 ，反应器的上部有溢流堰，反应器的下部有进液口和排渣口，反应器顶部设有盖板，盖板上有加料口或加料口及水力旋流器底流返回口。

反应器优选方案是反应器内装有搅拌装置，搅拌桨轴与反应器轴线同心，其中搅拌桨有两种连接固定方式：

- (1) 上固定式，搅拌桨与反应器盖板上的电机和减速器相连，搅拌桨的最下方位于反应器的底部，搅拌桨过长时，搅拌轴可用反应器底部的预置轴套予以限定，以防止轴晃动；排渣口位于反应器的正下方或侧面；
- (2) 下固定式，搅拌桨通过反应器与反应器下方的电机相连，搅拌桨与反应器的底部采用机械密封或填料密封或液封；当搅拌桨过长时，搅拌轴用反应器盖板上的轴承予以限定，以防止轴摆动；排渣口位于反应器底部的侧面。

搅拌桨桨叶优选结构为桨式或开启涡轮式，其中不同高度位置的桨叶直径大小随反应器内壁直径大小而变化。

反应器的进液口位置优选方案是，与反应器呈切线方向，位于反应器的侧面。

优选的过滤器为管式过滤器或板框过滤器。

泵和阀门的开启和关闭可采用手动方式，优选采用电动或气动进行自动控制。

反应器通常是先通溶液，后加锌粉，在反应器内有搅拌装置的情况下，也可以在搅拌状态下加入锌粉。

反应器结构为上部大、下部小的优点是，下部直径小，溶液通过时流速大，可以使锌粉在反应器中处于悬浮运动状态，有利于反应动力学，上部直径大，溶液流速低，上升到上部的细物料会降落，起到浓密沉清的作用，其结构类似于传统的流态化槽。

为了防止固体物料被溢流带走或减少被带走的量，可以通过降低溶液的流速来实现，当溶液的流速低至一般流态化的流速以下，此时固体物料在反应器内不能全部处于沸腾状态，为避免出

现固体物料在反应器内有沟流或分层现象，并尽快排出反应过程生成的氢气，保证置换反应的效率，可在反应器内增加机械搅拌器以改善物料的运动状态。加搅拌还有利于紧急停车后的开车和排渣。

为提高除铜和除镉的效率，在同样溶液流量的情况下，可加大设备下部的体积，如不增加设备高度，可增大设备下部的直径，以不超过上部直径为限，以延长溶液在反应器内的停留时间。反应器的中下部可以为倒锥形或倒圆台形或圆柱形等结构，其具体结构分见附图 4~21。

为除钴采用传统的除钴反应装置。

采用本发明，得到的各段净化后液和净化渣成份如下：

一段：

间断除铜：除铜后液含 $\text{Cu} < 0.48\text{mg/L}$ ，铜渣含 $\text{Cu} 87.86\%$ 、 $\text{Zn} 3.77\%$ 、 $\text{Cd} 1.04\%$ 。

连续除铜：除铜后液含 $\text{Cu} < 0.01\text{mg/L}$ ，铜渣含 $\text{Cu} 55\sim 85\%$ 、 $\text{Zn} 5\sim 14\%$ 、 $\text{Cd} 0.03\sim 0.65\%$ 、 $\text{Co} < 0.001\%$ ， $\text{Ni} 0.003\sim 0.008\%$ 。

二段：除镉后液含 $\text{Cd} < 1.0\text{ mg/L}$ ，Cd 渣含 $\text{Cd} 55\sim 70\%$ 、 $\text{Zn} 10\sim 15\%$ 、 $\text{Co} < 0.001\sim 0.018\%$ 、 $\text{Ni} < 0.025\%$ 。

三段：除钴后液含 $\text{Co} < 1.0\text{ mg/L}$ ，渣中不含 Cd。

一段除铜后液含 Cu 浓度很低，特别是连续除铜时仅 0.01mg/L ，除铜非常彻底，而铜渣含 Cd 又很低，且几乎不含 Co，实现了 Cu 与 Cd、Co 的完全分离，这是以前任何方法所不具备的。二段除镉时 Co 基本上不被置换下来，特别是温度低时（如 20°C ），Co 几乎完全不被置换下来，这样又完成了 Cd、Co 的分离。三段用活性合金锌粉除钴，改变了传统的除钴需要溶液中含有一定浓度的 Cu^{2+} 或另补加 CuSO_4 的缺点，从而达到了 Cu、Cd、Co 三种元素的彻底分离。

由于锌粉除铜时 Cd、Co 和除镉时 Co 并不被置换下来，保证了铜渣和镉渣的质量（需要说明的是，锌粉除铜过程中，开始时溶液中的 Cd 会被锌粉置换出来，随着过程的进行，被置换下来的 Cd 也会起还原剂的作用，与锌粉一起置换溶液中的 Cu。）。铜渣经酸洗，可以很容易地洗掉其中的锌，连续除铜时其铜渣中锌

的形态主要不是金属锌而是碱式硫酸锌，这是因为锌粉在除铜时，锌粉会置换溶液中 H^+ ，生成 H_2 ，溶液中的锌会水解，生成碱式硫酸锌或氢氧化锌，经酸洗铜渣可以作为铜粉外卖。镉渣成分已达传统铜镉渣经酸溶、锌粉置换生成的海绵镉的成份，也就是表明该镉渣的处理比传统的铜镉渣减少了酸溶和锌粉置换海绵镉两个工序，更主要是又进一步节省了锌粉消耗量。

由于铜、镉渣中 Cu、Cd 品位高，锌粉利用率高，因而其锌粉消耗量大大降低，传统的一段除铜镉锌粉消耗为铜镉理论量的 4~5 倍，本工艺仅为 1.5 倍左右，生产成本大为降低。

该工艺的另一优点是除铜和除镉过程可实现连续化作业，并且连续除铜和除镉过程可以采用电位的变化判断反应终点，即当 1#反应器上部的溶液电位出现拐点或上升到某一值不变时，可以判断 1#反应器内的锌粉基本消耗完。

附图说明

附图 1 为硫酸锌溶液净化除铜、除镉和除钴工艺流程图。

附图 2 为除铜或除镉的 4 个反应器的环形分布俯视示意图。

附图 3 为有水力旋流器的除铜或除镉 4 个反应器的设备连续示意图。

附图 4 为没有水力旋流器的除铜或除镉 4 个反应器的设备连续示意图

附图 5~10 为除铜或除镉的各种反应器未加搅拌器的剖面结构示意图。

附图 11~16 为除铜或除镉的各种反应器顶部加搅拌器的剖面结构示意图。

附图 17~22 为除铜或除镉的各种反应器底部加搅拌器的剖面结构示意图。

附图 23 为反应器底部进液口与反应器侧面相切的剖视图。

具体实施方式

下面通过附图进一步说明本发明。

图 3 描述了有水力旋流器的 4 个反应器的除铜或除镉净化系统

装置，该装置包括 4 个反应器、水力旋流器、贮槽、输液泵、过滤器。反应器、水力旋流器、贮槽、泵和过滤器通过管道、阀门连接。4 个反应器，通常生产时使用 3 个，其中 1 个作为循环切换之用。下面结合图 3 叙述除铜或除镉的净化过程，本系统先是 1#、2#、3#反应器使用，4#反应器备用，打开阀门 1、20、21、24、25、26、34，其他阀门关闭，泵 4、8、12、18 处于运转状态。除铜或除镉前的溶液通过管道、阀门 1 从 1#反应器底部的进液口输入 1#反应器内，与反应器中的予加锌粉置换反应后，溢流从 1#反应器的出液口通过贮槽 3、泵 4 或直接通过泵 4 进入水力旋流器 28，含一定固体量的水力旋流器底流通过阀门 24 调节后返回 1#反应器，水力旋流器溢流通过阀门 20 进入 2#反应器，反应后溶液从 2#反应器的出液口通过贮槽 7、泵 8、水力旋流器 29、阀门 21 后进入 3#反应器，与锌粉反应后的溶液从 3#反应器的出液口通过贮槽 11、泵 12、水力旋流器 30、阀门 34 直接进入下一净化段或再经过贮槽 17、泵 18（或直接经过泵 18）到过滤器 23 进行过滤，滤掉溢流液中的可能少量细颗粒，最后除铜或除镉合格的滤液分别进入后续净化段。溶液不断通过 3 个反应器，当 1#反应器内的锌粉变成铜粉或镉粉时，关闭阀门 1、20、32、34，打开阀门 5、22、27、35，启动泵 16，关掉泵 4，净化前液不再进入 1#反应器，而直接从 2#反应器的底部进入，经过 3#、4#反应器，最终反应后的溶液从 4#反应器的出液口通过通过贮槽 15、泵 16、水力旋流器 31、阀门 35 直接进入下一净化段或再经过贮槽 17、泵 18（或直接经过泵 18）到过滤器 23 进行过滤后进入下一净化段，从而实现了反应器之间的顺利切换。此时可打开 1#反应器底部排渣口处的阀门 2，放出 1#反应器内的渣进行过滤和洗涤，可得到高品位的铜渣或镉渣。当 2#反应器的锌粉变成铜粉或镉粉时，放出 2#反应器内的渣，净化前液不再进入 2#反应器，而进入到 3#反应器，此时 3#、4#和 1#反应器在进行工作。总之，通过 4 个反应器之间的连续循环切换，最终实现溶液的除铜或除镉的连续化作业。正常生产时使用 3 个反应器，可保证第三个反应器溢流液铜或镉合格，第一个反应器得到高品位的铜渣和镉渣。阀门和泵的开启与关闭可以采用手动或采用气动、电动自动控制

方式。

图 4 描述了没有水力旋流器的 4 个反应器的除铜或除镉净化系统装置，该装置包括 4 个反应器、贮槽、输液泵、过滤器。反应器、贮槽、泵和过滤器通过管道、阀门连接。正常生产时使用 3 个，其中 1 个作为循环切换之用。每个反应器的溢流可直接通过泵进入下一反应器，也可先经贮槽后，再通过泵进入下一反应器。由于没有水力旋流器进行液固分离，为防止固体颗粒进入下一净化段，经过 3 个反应器后的溢流液应过滤。

图 2 所示反应器采用环形布局，相互之间的距离等同，有利于管线的合理布置，因为几个反应器是采用循环方式进行切换的。

图 5~10 示出了 6 种不同中下部结构的反应器，主要是倒锥形或倒圆台形或直筒圆柱形或及其组合的结构形式。反应器的中下部结构不完全是这 6 种结构形式，可以包括其他结构形式。反应器的结构主要包括槽体 101、进液口 109、排渣口 108、出液口 107、溢流堰 105、溢流液集液槽 106 及带加料口 102、水力旋流器底流的返回口 103 的盖板 104。溢流液集液槽 106 为环形储槽结构，其底部的出液口有 1~3 个，多个出液口汇集到一个环形管道内，该环形管道总出口与进入下一个反应器或进入溢流过滤器或水流旋流器的管道相连。

图 11~16 示出上部固定的带搅拌器的 6 种反应器，除搅拌器外，其他结构与图 5~10 相同。搅拌器包括搅拌桨 1011 和电机 1010。

图 17~22 示出下部固定的带搅拌器的 6 种反应器，除搅拌器及排渣口位置在反应器底部的侧边外，其他结构与图 5~10 相同。搅拌器包括搅拌桨 1011、电机 1010 和固定搅拌桨轴的轴承 1012。反应器底部固定搅拌器需要采取密封措施。

实施例 1 锌粉间断除铜：1.5L 溶液，成分为含 Zn149.7g/L、Cu0.75g/L、Cd0.715g/L、Co9.5mg/L、Ni7.4mg/L，70℃，加入西北冶炼厂生产的喷吹锌粉（成分为 Zn99.62%、Pb0.098%、Sb0.056%，粒度为-200 目占 21%），Zn/Cu 摩尔比为 1.1: 1，反应 1 小时，过滤洗涤，除铜后液含 Cu0.48mg/L，渣含 Cu87.86%、Zn3.77%、Cd1.04%。

实施例 2 锌粉连续除铜：三个反应器串联，三个反应器温度依次降低分别是 30℃、25℃和 20℃，锌粉粒度 60-80 目，各反应器锌粉加入量：1#400g、2#700g、3#700g。硫酸锌溶液含 Zn150g/L、Cu 0.853g/L、Cd 0.548g/L。溶液通过反应器的平均流量 8.33L/h，溶液在反应器内的总停留时间约 24min，与锌粉反应的有效停留时间约为 9min。其中进液管流速 106m/h，反应器下部流速 17m/h，中部流速 5m/h，顶段流速 0.47m/h。共运行 76h，只要反应器运行正常，可以保证 3#反应器溢流液含 Cu<0.01mg/L。反应后 1#反应器产出铜渣，过滤洗涤其成分为 Cu54.35%、Cd0.028%、Zn18.30%，酸洗后 Cu66.58%、Cd0.034%、Zn3.53%，Co<0.001%、Ni0.0034%。

实施例 3 用含 Cd 锌粉连续除铜：三个反应器串联，三个反应器温度分别是 50℃、45℃、40℃，各反应器锌粉加入量及成分：1#450g(Cd18.07%)、2#700g(Cd3.87%)、3#1000g(Cd1.56%)。溶液平均流量 22.5L/h，溶液在每个反应器内的总停留时间约 9.5min，与锌粉反应的有效停留时间约为 3.0min，顶段流速 1.27m/h。硫酸锌溶液含 Zn150g/L、Cu 1.00g/L，Cd 0.555g/L。共运行 16h，只要反应器运行正常，可以保证 3#反应器溢流液含 Cu<0.01mg/L。

实施例 4 海绵镉连续除铜：一个反应器，反应温度 55℃，海绵镉约 739g，含 Cd95.27%。溶液平均含 Cu 1.66g/L，平均流量 13.1L/h，溶液在反应器内的平均总停留时间约 16min，与锌粉反应的有效停留时间约为 5min。运行 22 小时 40 分钟。从反应效果看，含 Cu 1.66g/L 的溶液通过一个反应器，溢流含 Cu 低于 100mg/L，条件控制好时，可以降至 3mg/L，表明与锌粉除铜相当，除铜效果良好。除铜渣从外观看为一般铜粉的颜色。酸洗渣重 550g，含 Cu84.24%、Cd0.62%、Zn0.040%， SO_4^{2-} 1.80%，Co<0.001%，Ni0.0078%。该铜粉活性高，湿铜粉在室温空气中易氧化发热。

实施例 5 连续除镉：先做了 40℃下单个（1#）反应器锌粉连续除镉，反应器内加 -80~+100 目锌粉 250g，溶液流量 17.38 L/h，溢流液再按含 Cd 0.921g/L 重新配入 Cd 后作为原液返回反应器，总运行 27 个半小时。取镉渣分析，镉渣含 Cd63.43%、Zn11.78%。

实施例 6 连续除镉：在实施例 5 单个反应器内物料未放的情况

下，溶液又通过 2#和 3#反应器，考察连续除镉。2#和 3#反应器内均加 700g 锌粉（分析纯）。2#、3#反应器温度分别为 35℃、30℃，溶液流量 5.0L/h，含 Cd0.51g/L，运行 30 小时。

各渣成分见表 1。

表 1 各渣成分

反应器	化学成分（%）			
	Zn	Cd	SO ₄ ²⁻	Co
A-1#	9.11	70.18	2.63	0.018
A-2#	92.14	5.88		
A-3#	85.85	1.24		

实施例 7 三个反应器连续除镉。实施例 6 中的 A-2#渣加入 1#反应器，A-3#渣加入 2#反应器，700g 分析纯锌粉加入 3#反应器，溶液流量 4.2L/h，三个反应器内温度分别为 50℃、45℃、40℃，连续运行 64 小时。

操作稳定时，3#反应器溢流含 Cd<1.5mg/L，条件控制好时，含 Cd 可降至 0.77 mg/L。因三个反应器连续逆流反应，3#反应器溢流不会出现传统的除镉因溶液温度高过滤时 Cd 返溶现象。反应温度高的缺点是析出氢气量会增多，锌粉消耗量适当增加，溶液中 Co 会有少量被置换下来。不过在本运行温度下，当溶液含 Co33mg/L 时，也只有不到 5%的 Co 会沉淀下来，镉渣含 Co<0.02%。

各渣成分见表 2。

表 2 各种渣的成分

	重量（g）	Cd(%)
B-1#	957	18.07
B-2#	954	3.87
B-3#	1109	1.56

实施例 8 低温下三个反应器锌粉连续除镉的情况。

工艺条件：三个反应器温度分别为 25℃、20℃和 15℃，各反应器锌粉（分析纯）加入量：1#400g、2#700g、3#700g。溶液平均流量 6.0L/h，溶液在反应器内的总停留时间约 33min，与锌粉反应的有效停留时间约为 11min。除镉原液平均含 Cd~0.8g/L。运行 40 小时后 1#反应器加搅拌，73 小时 2#反应器加搅拌，78 小时

3#反应器也加搅拌。

除镉原液经过 1#除镉反应器，大部分 Cd 被锌粉置换下来，从数据结果看，当 1#反应器内物料处于较好的运动状态时，可以保证 1#溢流含 Cd 达到 2mg/L 以下。随着过程的进行，锌粉不断消耗生成海绵镉。反应后期，1#溢流含 Cd 浓度开始上升，当浓度与除镉原液含 Cd 浓度相同时，表明 1#反应结束，从电位的发生拐点变化后再趋于某一值基本不变时，可以直观判断反应结束。即使 1#反应器反应结束后，允许溶液再通过一段时间，因而给操作带来较为宽松的条件。

溶液经过 2#、3#反应器，溶液含 Cd 可以控制在 1.5mg/L 以下，各反应器内的物料运动状态是关系反应效果好坏的关键，当反应效果好时，3#反应器溢流液含 Cd 可以降至 1.0mg/L 以下。

在反应器结构尺寸一定的情况下，流量的大小也是影响反应效果的重要因素之一。流速大，溶液在反应器内停留时间短，交换反应不彻底，溢流含 Cd 浓度高，所以满足除镉要求应控制合理的溶液流量。

反应后各反应器的渣成分见表 3。

表 3 各反应器的渣成分

	重量 (g)	化学成分(%)				
		Cd	Zn	SO ₄ ²⁻	Co	Ni
C-1#(水洗)	569	52.45	13.36	8.91	<0.001	0.023
C-1#(酸洗)	31	55.98	14.71			
C-2#	814	26.38	30.57	5.98		
C-3#	632	4.36	68.51	2.27		

从 1#除镉渣的结果看，Co 不进入镉渣，实现了 Cd、Co 的分离。当然，由于 Ni 较 Co 易于被除去，在除镉时，Ni 会进入 Cd 渣，这是镉渣进一步净化需要除去的杂质，科科拉锌厂采用的第三段除镉工艺产生的较纯的镉渣也需要酸溶除 Cu、Pb、Ni 后电解镉或沉海绵镉、熔铸镉锭等工序。相反，Ni 与 Co 提前分离也会让 Co 渣的处理相对容易一些。

采用三个反应器锌粉连续除镉，在合适的流量下，可以达到溢流液含 Cd (<1.0mg/L) 合格，镉渣含 Cd (55~70%) 品位高，

锌粉消耗量低。除镉时 Co 基本不被置换下来，特别是温度低时，达到了 Cd、Co 分离的目的。

实施例 9 除钴采用西北铅锌冶炼厂电炉锌粉制备的活性合金锌粉，其成分为：Pb 1.5%、Sb 0.06%，除钴原液成分 Co9.02mg/L、Ni7.80 mg/L。取 1L 溶液，不加入硫酸铜，90℃，加入 2g 活性锌粉，反应 1 h，除钴后液含 Co 量降至 0.95mg/l，达到了除钴要求。

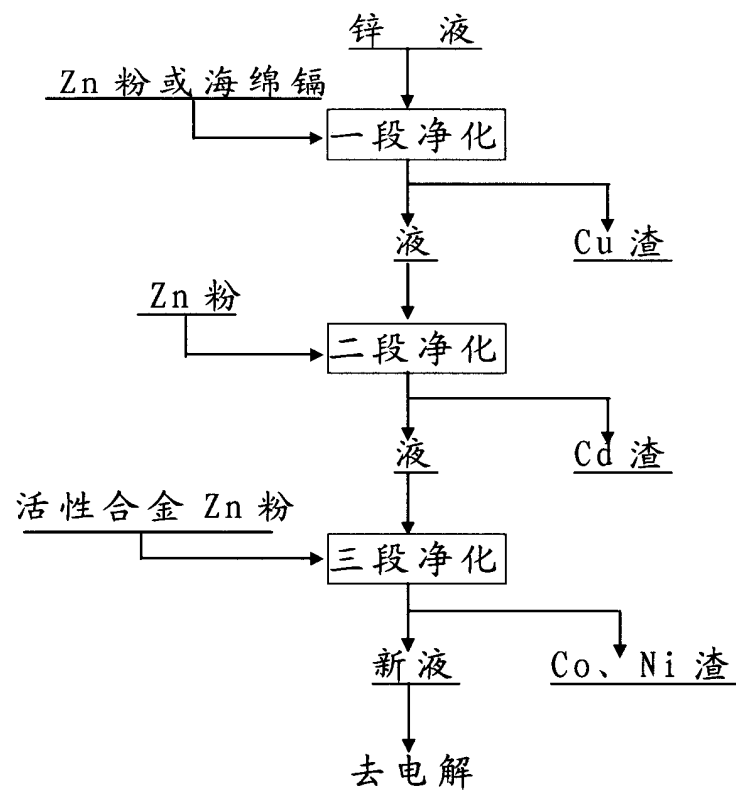


图 1

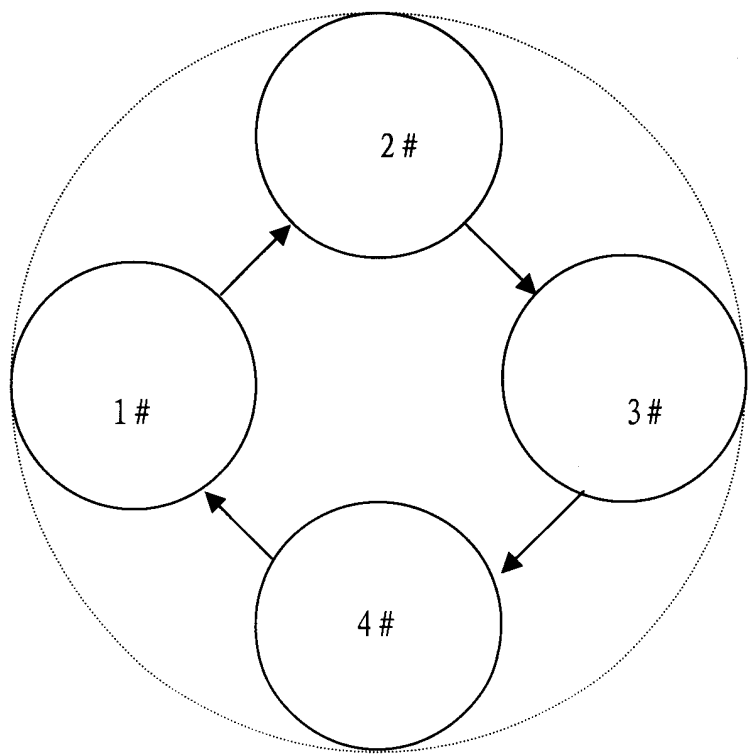


图 2

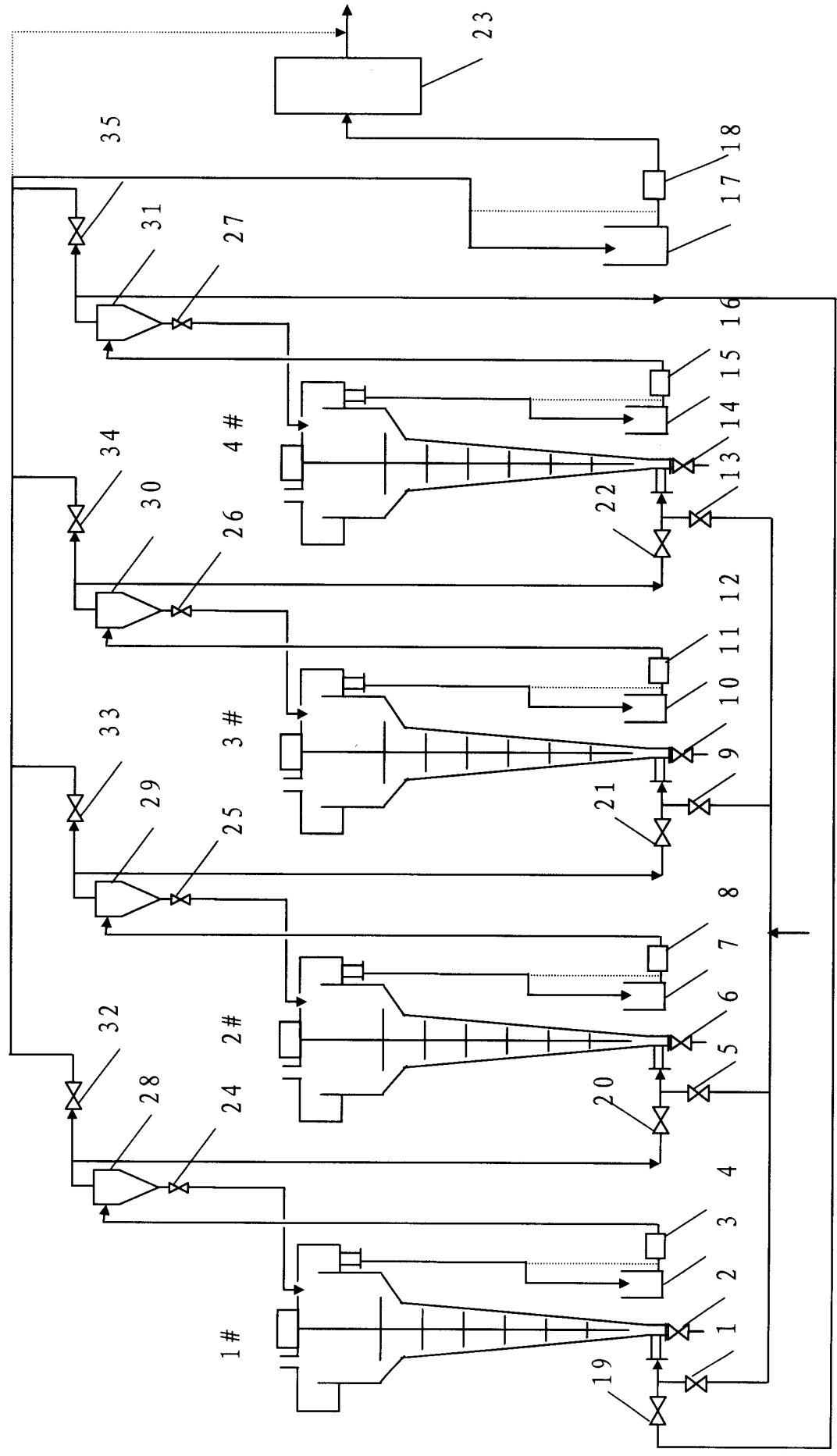


图 3

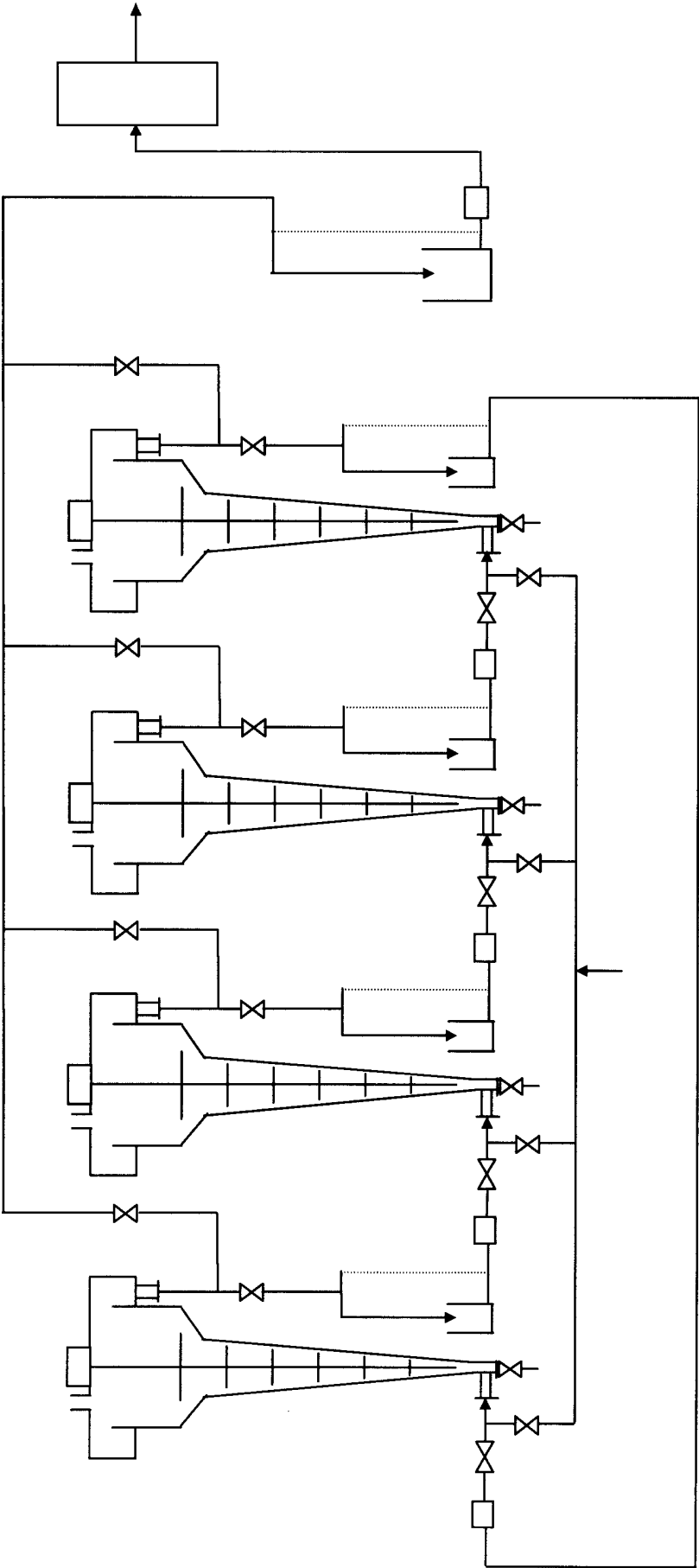


图 4

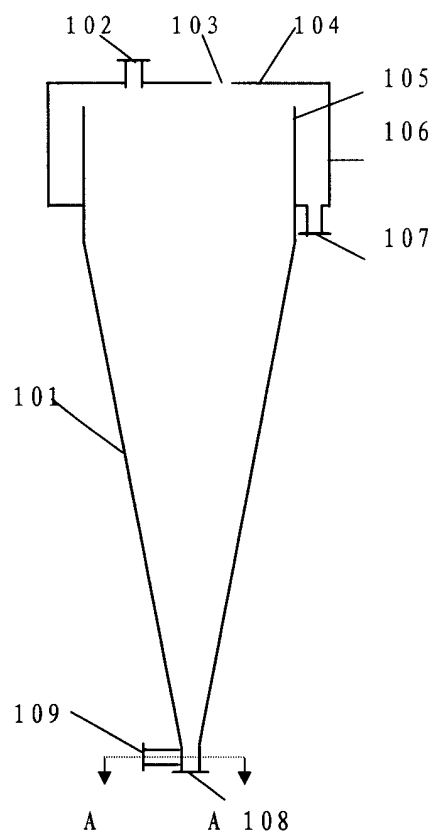


图 5

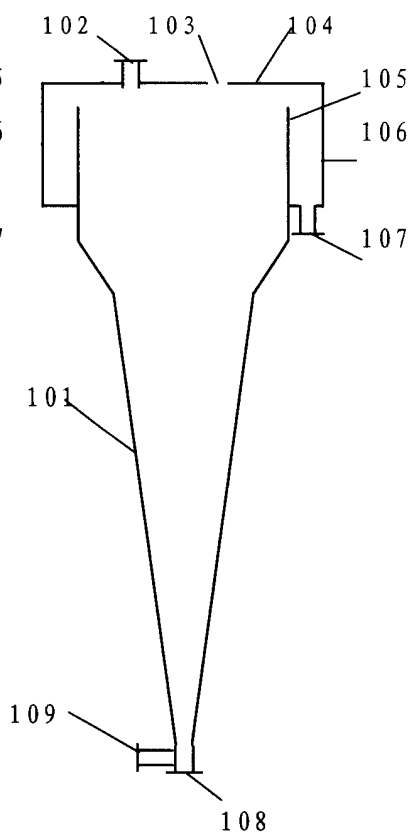


图 6

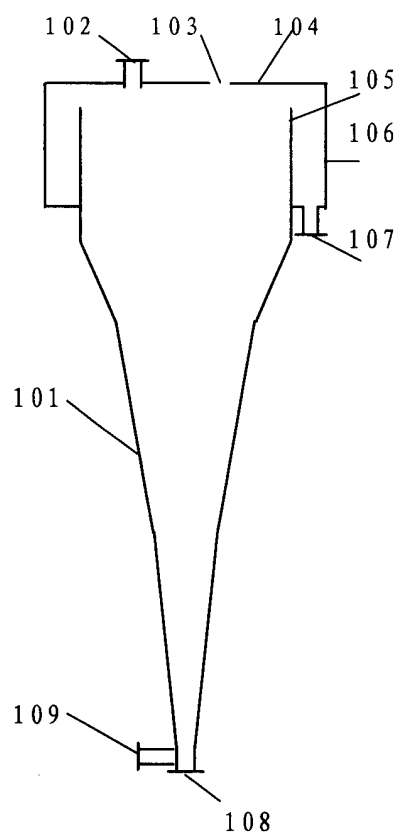


图 7

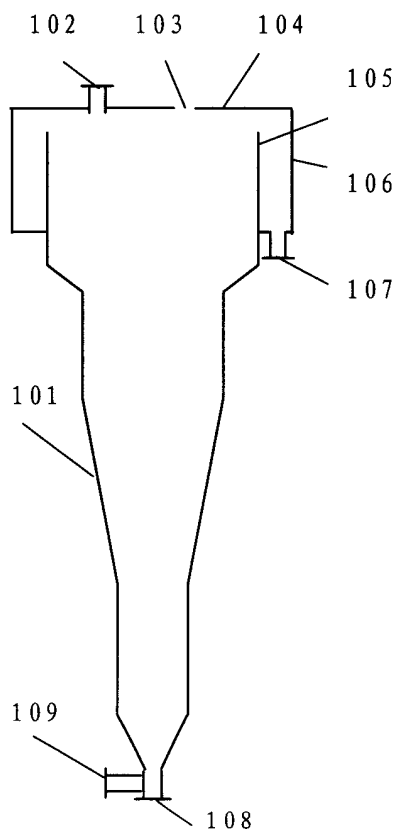


图 8

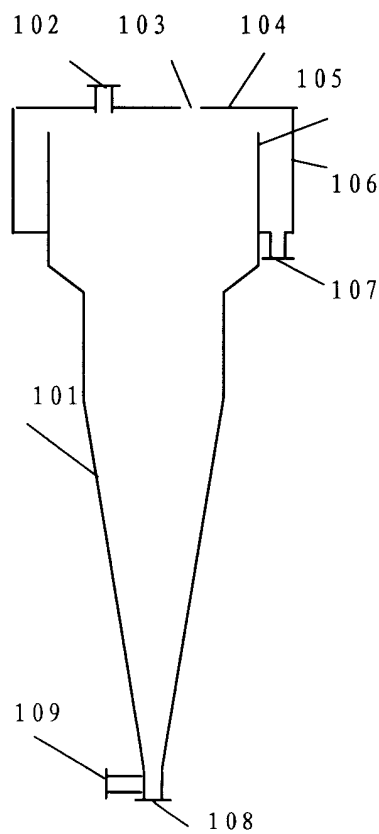


图 9

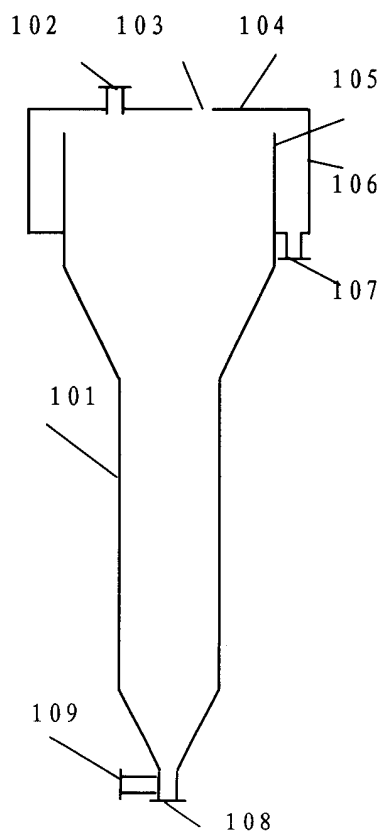


图 10

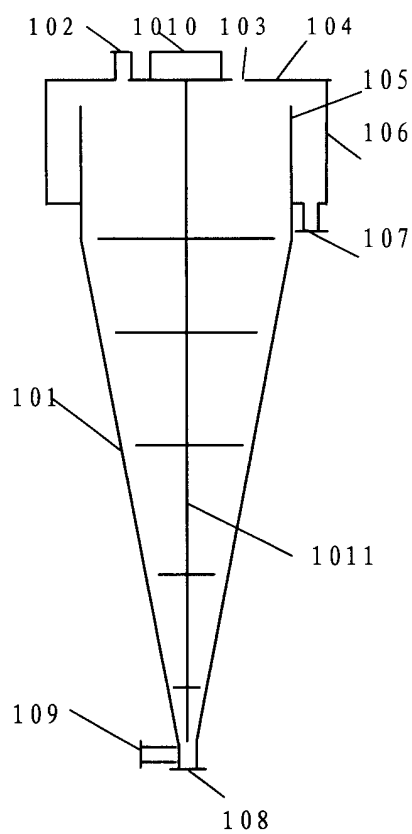


图 11

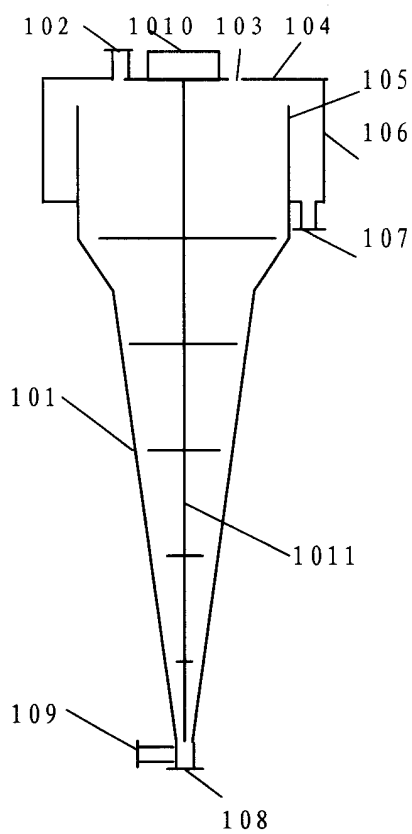


图 12

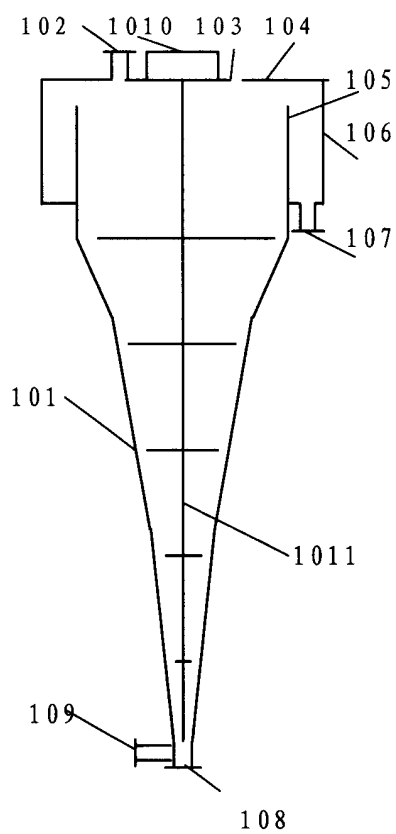


图 13

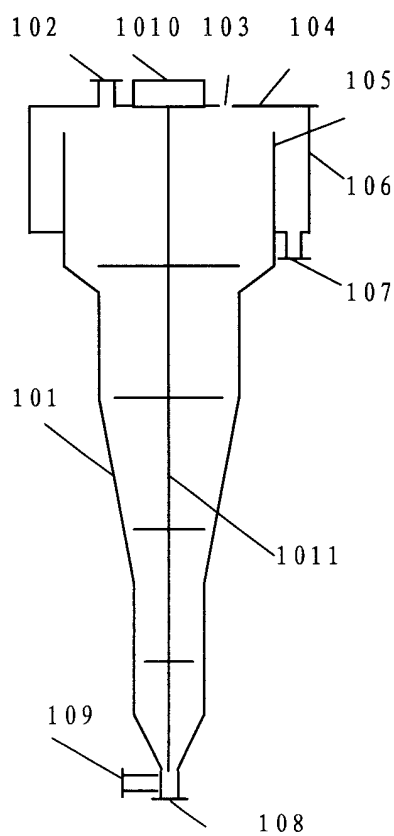


图 14

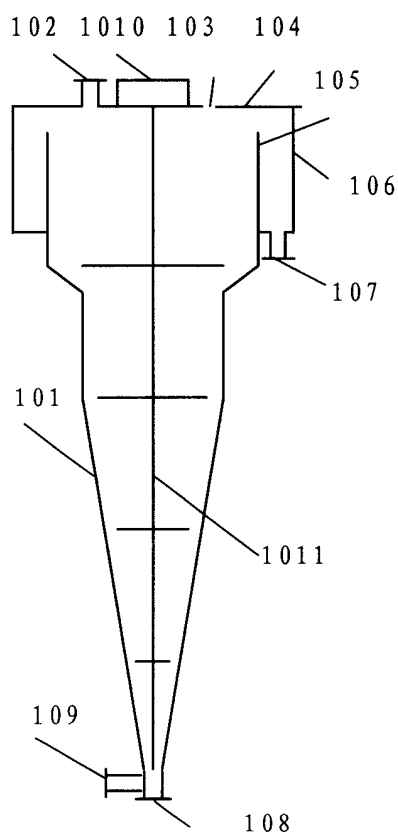


图 15

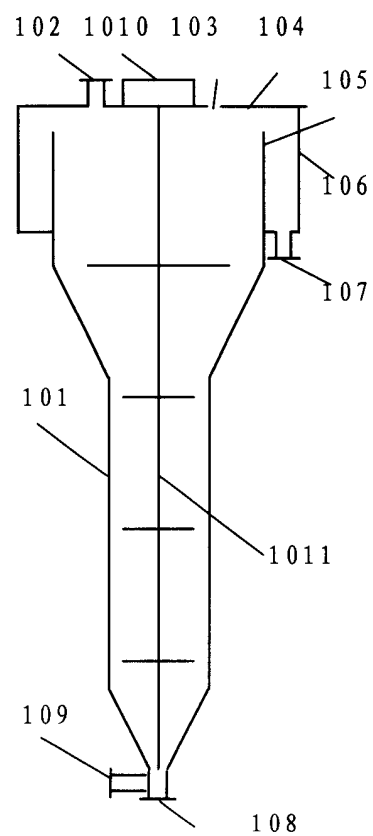


图 16

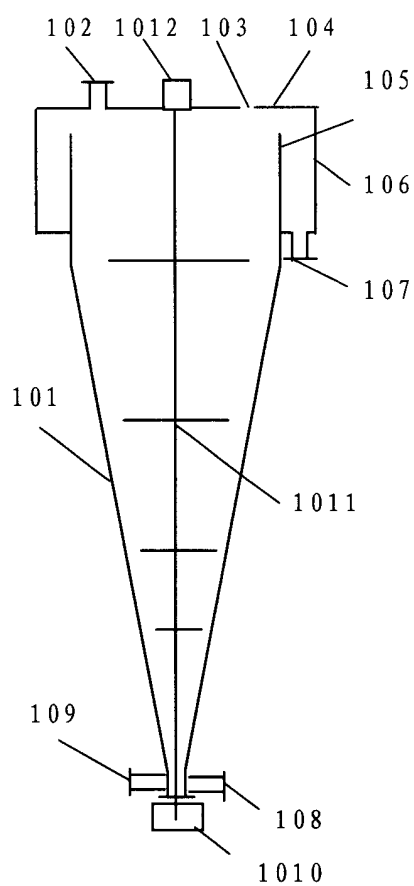


图 17

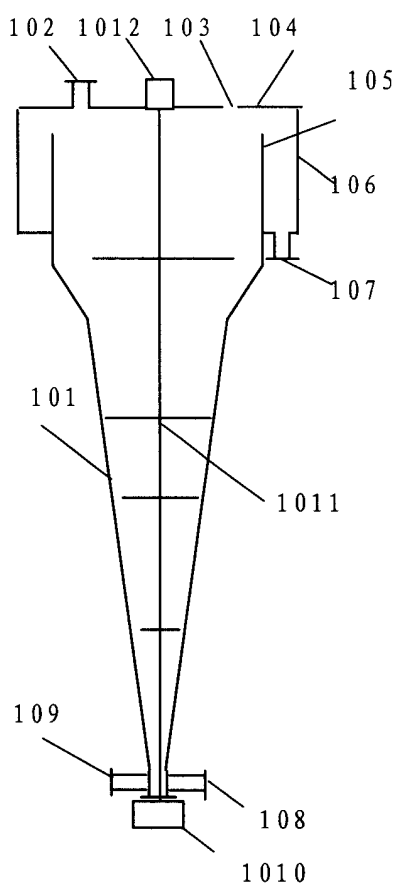


图 18

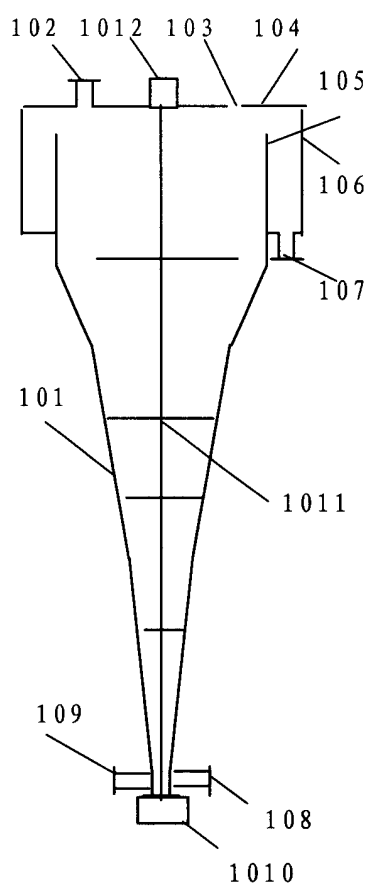


图 19

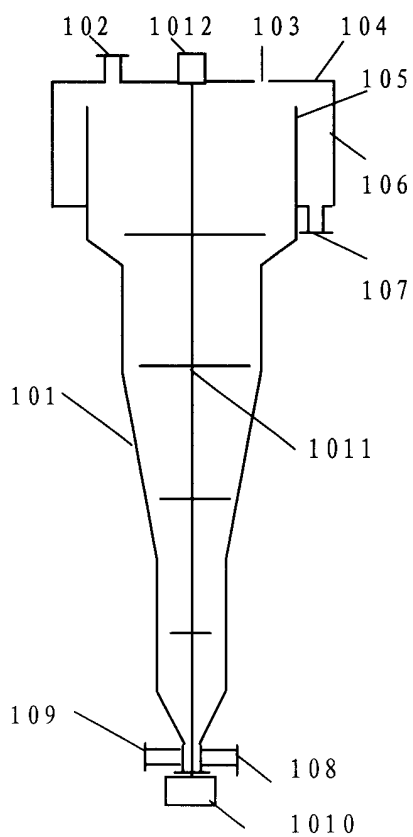


图 20

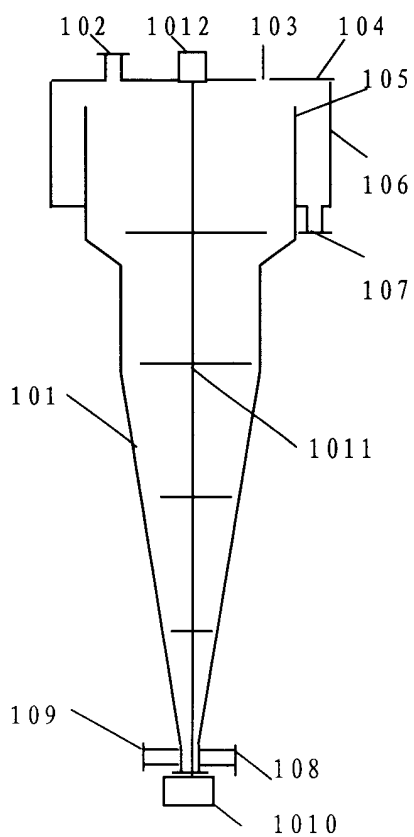


图 21

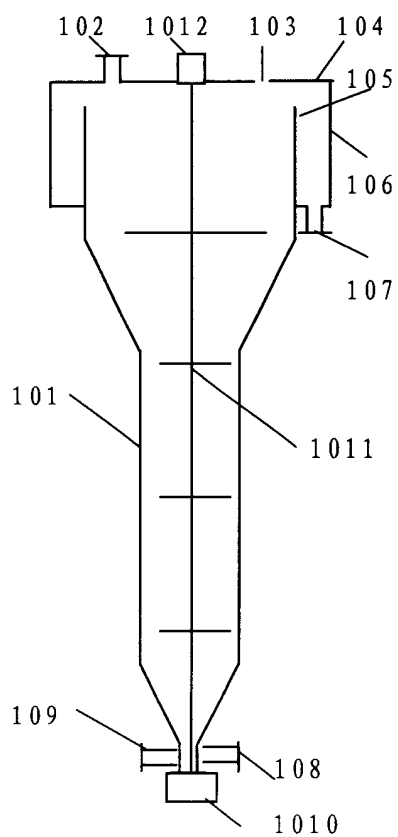


图 22

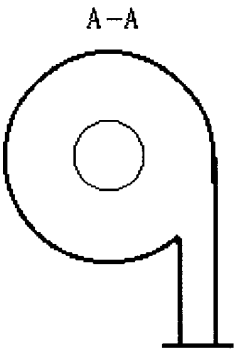


图 23