



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101838736 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 201010187773. 7

C22B 19/00(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 01

C22B 23/00(2006. 01)

(73) 专利权人 河南豫光锌业有限公司

审查员 谭南

地址 454650 河南省济源市莲东村北河南豫光锌业有限公司

(72) 发明人 倪恒发 翟爱萍 张新庄 张利涛 张全胜 牛军民

(74) 专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限公司 41111

代理人 张爱军

(51) Int. Cl.

C22B 3/08(2006. 01)

C22B 3/46(2006. 01)

C22B 7/00(2006. 01)

C22B 13/00(2006. 01)

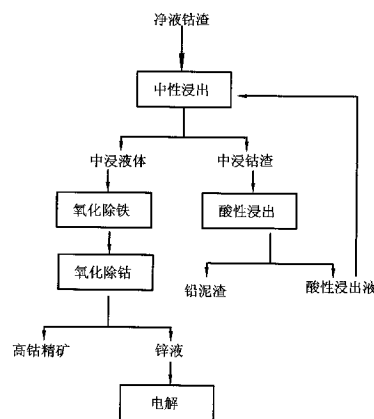
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法

(57) 摘要

本发明涉及一种湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法。该方法包括钴渣中性浸出、钴渣酸性浸出、中浸液体除铁和中浸液体除钴等工序,首先对湿法炼锌中的净液钴渣进行筛分破碎处理,在硫酸体系中进行分段浸出,对浸出矿浆进行分离,分离出铅渣,对浸出液进行杂质处理,处理后的浸出液体中加入氧化剂,对其中的Fe、Co金属进行分离,得到钴含量15%以上的高钴精矿,可作为炼钴原料外售。本发明能有效回收净液钴渣中钴、锌、铅等有价金属,产出铅渣、高钴精矿和电解锌,实现了废渣的有效利用,解决了湿法炼锌中间废渣的处理问题,达到了综合回收利用资源的目的。



1. 湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法,其特征在于:该方法包括钴渣中性浸出、钴渣酸性浸出、中浸液体除铁和中浸液体除钴工序,

(1) 钴渣中性浸出

首先将净液钴渣进行破碎,破碎后粒度小于 60 目;向含锌、钴的净液钴渣中加入硫酸和水,硫酸初始浓度 100 ~ 120g/l,控制液固比为 4 ~ 5 : 1,浸出温度为 80 ~ 85℃,浸出时间 4 ~ 5h,反应终点溶液 pH 值为 5.0 ~ 5.2,反应后经压滤得到中浸液体和中浸钴渣;所述中浸钴渣进入酸性浸出工序;

(2) 钴渣酸性浸出

将经过中浸钴渣加入酸性浸出槽,加入硫酸和水,硫酸初始浓度 120 ~ 150g/l,控制液固比在 5 ~ 6 : 1,浸出温度为 80 ~ 85℃,浸出时间 4 ~ 5h,终点酸度 50 ~ 80g/l,反应后经压滤得到酸浸铅泥渣和酸性浸出液;将所述酸性浸出液返回钴渣中性浸出槽循环使用;

(3) 中浸液体除铁

将经过钴渣中性浸出的中浸液体加入除铁槽,在搅拌下升温并加入氧化剂,氧化剂的加入量为中浸液体中铁与氧化剂反应时理论用量的 1 倍,反应温度控制在 55 ~ 60℃之间,反应时间 1 ~ 2h,反应过程中 pH 值保持在 4 ~ 4.5 之间,经压滤得到除铁后的中浸液体;

(4) 中浸液体除钴

向除铁后的中浸液体中在搅拌下加入氧化剂,氧化剂加入量为氧化剂氧化中浸液体中的钴化学反应理论量的 2 倍,反应温度控制在 80 ~ 85℃之间,反应时间 2 ~ 4h,反应过程中 pH 值保持在 4 ~ 4.5 之间,经压滤得到净化液和压滤渣,所得压滤渣即为钴精矿。

2. 根据权利要求 1 所述的湿法分离方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中浸液体除铁的氧化剂为双氧水,所述步骤 (4) 中浸液体除钴的氧化剂为高锰酸钾。

3. 根据权利要求 1 所述的湿法分离方法,其特征在于:所述湿法分离方法还包括将步骤 (4) 所得的净化液转入电解锌系统进行电解的步骤。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的湿法分离方法,其特征在于:所得酸浸铅泥渣中铅含量为 25 ~ 30%。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的湿法分离方法,其特征在于:所得钴精矿中钴含量为 15 ~ 20%。

湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在湿法炼锌领域中间废渣（净液钴渣）综合分离的方法，特别是涉及一种湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法。

背景技术

[0002] 钴是伴生在铅锌生产的原料中对湿法炼锌系统有害的元素之一，在湿法炼锌系统正常的生产过程中，钴的存在会造成系统闭路循环，加大原辅材料的消耗，影响系统的稳定性，给生产带来一定的问题。目前企业净液钴渣常以堆存的形式处理，这样会对环境造成一定的影响，同时净液钴渣中含有大量的锌、镉、钴等有价金属，堆存处理使资源的综合利用效率不高，同时使企业的中间占用加大，影响企业的经济效益。

[0003] 目前钴渣综合回收个别公司采用工艺除挥发窑处理外，还有 β -萘酚除钴，但两者都有不足之处。挥发窑产品为氧化锌，产品的含锌品位无明显提升，未实现产品增值，同时需要重新浸出处理生产电锌，除生产成本过高之外，各种金属回收率也不高，其中钴金属不能得到回收，进入弃渣。

[0004] β -萘酚除钴的生产成本过高，工艺复杂，稳定性不高。前期投资较大，生产中有大量亚硝酸根离子和有机物（ β -萘酚）进入系统，对系统的正常运行存在一定的影响（主要是电解系统烧板）。目前社会上有些小厂做一些简单处理，但其对后序工艺及环境污染考虑不全，不能应用于大厂的规模化生产。

[0005] 申请号为 CN00102775.1 的发明涉及一种处理锌钴渣的方法，将锌钴渣 10 份在加热 40-90℃ 条件下搅拌进行氨浸，加锌粉 1-2 份除杂、过滤（或用酮肟类萃取剂萃取法除去铜、钴杂质），然后将纯净的锌-氨液蒸氨、再过滤，之后在 400-700℃ 条件下煅烧，得到纯度为 99% 以上的活性氧化锌。也可以将纯净的锌-氨液返回至湿法炼锌系统。本发明的方法工艺简单、设备防腐要求低，除杂容易，消耗低，金属回收率高。但该申请没有涉及到钴、锌的进一步回收问题。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于：提供一种湿法炼锌净液钴渣的综合分离方法，分离后得到铅渣、高钴精矿和电解锌。该方法不仅能使钴渣得到有效分离，还解决了钴渣类堆存对环境的影响问题。

[0007] 本发明的技术方案：

[0008] 湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法，该方法包括钴渣中性浸出、钴渣酸性浸出、中浸液体除铁和中浸液体除钴工序，

[0009] (1) 钴渣中性浸出

[0010] 向含锌、钴的净液钴渣中加入硫酸和水，硫酸初始浓度 100 ~ 120g/l，控制液固比为 4 ~ 5 : 1，浸出温度为 80 ~ 85℃，浸出时间 4 ~ 5h，反应终点溶液 pH 值为 5.0 ~ 5.2，反应后经压滤得到中浸液体和中浸钴渣；所述中浸钴渣进入酸性浸出工序；

[0011] (2) 钴渣酸性浸出

[0012] 将经过中浸钴渣加入酸性浸出槽,加入硫酸和水,硫酸初始浓度 120 ~ 150g/l,控制液固比在 5 ~ 6 : 1,浸出温度为 80 ~ 85℃,浸出时间 4 ~ 5h,终点酸度 50 ~ 80g/l,反应后经压滤得到酸浸铅泥渣和酸性浸出液;

[0013] (3) 中浸液体除铁

[0014] 将经过钴渣中性浸出的中浸液体加入除铁槽,在搅拌下升温并加入氧化剂,氧化剂的加入量为中浸液体中铁与氧化剂反应时理论用量的 1 倍,反应温度控制在 55 ~ 60℃之间,反应时间 1 ~ 2h,反应过程中 pH 值保持在 4 ~ 4.5 之间,经压滤得到除铁后的中浸液体;

[0015] (4) 中浸液体除钴

[0016] 向除铁后的中浸液体中在搅拌下加入氧化剂,氧化剂加入量为氧化剂氧化中浸液体中的钴化学反应理论量的 2 倍,反应温度控制在 80 ~ 85℃之间,反应时间 2 ~ 4h,反应过程中 pH 值保持在 4 ~ 4.5 之间,经压滤得到净化液和压滤渣,所得压滤渣即为钴精矿。

[0017] 所述净液钴渣在中性浸出前进行破碎,破碎后粒度小于 60 目,

[0018] 将所述步骤 (2) 中的酸性浸出液返回钴渣中性浸出槽循环使用;所述步骤 (3) 中浸液体除铁的氧化剂为双氧水,所述步骤 (4) 中浸液体除钴的氧化剂为高锰酸钾;所述湿法分离方法还包括将步骤 (4) 所得的净化液转入电解锌系统进行电解的步骤。

[0019] 所得酸浸铅泥渣中铅含量为 25 ~ 30%;所得钴精矿中钴含量为 15 ~ 20%。

[0020] 本发明的积极有益效果:

[0021] 1、本发明首先对湿法炼锌中的净液钴渣进行筛分破碎处理,在硫酸体系中进行分段浸出,对浸出矿浆进行分离,分离出铅渣,对浸出液进行杂质处理,处理后的浸出液体中加入氧化剂,对其中的 Fe、Co 金属进行分离,得到钴含量 15% 以上的高钴精矿,可作为炼钴原料外售。将分离净化后的液体转入电锌工序或硫酸锌工序,从而完成对整个工业废渣的处理工作。

[0022] 净液钴渣处理前后化验数据对比:(重量%)

[0023]

名称 \ 元素	Zn	Pb	Co
处理前钴渣	30~50	1~3	0.5~1.5
处理后钴渣(钴精矿)	10~15	—	15~20
铅渣	8~10	25~30	0.05~0.1

[0024] 2、本发明工艺合理,能有效回收净液钴渣中钴、锌、铅等有价金属,产出铅渣、高钴精矿和电解锌,减少了废渣堆存造成的环境污染问题,实现了废渣的有效利用,解决了湿法炼锌领域中中间废渣的处理问题,解决了废渣资源综合利用效率不高和中间占用费用较大等问题,达到了综合回收利用资源的目的,有利于保护环境,该发明具有较好的经济效益和社会效益。

附图说明

[0025] 图 1 :湿法炼锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法的流程图

具体实施方式

[0026] 在图 1 中,湿法炼锌过程中所产生的净液钴渣,经破碎处理后加入中浸反应槽中进行溶解反应,将部分有价金属 Zn、Co 等溶解进入中浸液体中,而其中含有的大量有价金属未被浸出;再将中浸钴渣加入钴渣酸浸槽中继续浸出,渣中的金属铅不溶于酸形成铅沉淀物,经过浸出后得到富集,产出铅渣,经过钴渣酸浸的钴渣酸浸液返回钴渣中浸槽循环使用;然后将含 Zn、Co、Fe 等金属的中浸液体加入中浸除铁槽进行除铁;除铁后进入除钴工序,加入氧化剂除 Co,将 Co 分离出来从而使 Co 得到富集产出。最后将得到的含锌较高的滤液送往电解工序,经电解产出电解锌锭。

[0027] 下面通过实施例具体说明本发明的具体工艺过程。

[0028] 实施例 1 :参见图 1,湿法电锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法的具体步骤如下:

[0029] (一) 钴渣中性浸出

[0030] 1、原料 :净液钴渣、硫酸、水

[0031] 2、工艺目的 :将含锌、钴等金属较高的净液钴渣用稀硫酸浸出,金属锌、钴及其氧化物均溶解于稀硫酸中,而渣中的铅不溶于稀酸,进入浸出渣形成铅泥渣,得到的溶液为中性浸出液,从而达到锌、钴与铅泥渣分离的目的。

[0032] 3、工艺条件 :(1) 控制液固比 4 ~ 5 : 1 (2) 稀硫酸初始浓度 100 ~ 120g/l (3) 浸出温度 80 ~ 85°C (4) 浸出时间 4 ~ 5h (5) 反应终点溶液 pH 值 5.0 ~ 5.2。

[0033] 4、操作方法 :先配制浸出底液,往浸出槽中加入 30m³ 水,开启搅拌器,缓慢加入由浓硫酸配制的初始浓度为 100 ~ 120g/l 的稀硫酸,再缓慢加入约 6 吨磨碎的净液钴渣(粒度小于 60 目)。反应温度控制在 80 ~ 85°C,浸出时间 4 ~ 5h,终点 pH 值控制在 5.0 ~ 5.2。反应后进行压滤,得到中浸液体和中浸钴渣,中浸液体进入除铁槽,中浸钴渣进入酸性浸出工序。

[0034] 5、取样化验项目 :(1) 始酸 :100 ~ 120g/l (2) 终点 pH 5.0 ~ 5.2

[0035] (3) 中浸液体中 Zn、Co 含量 (Zn :100 ~ 150g/l, Co :1 ~ 3g/l)

[0036] (4) 中浸钴渣中 Zn、Co 含量 (Zn :20 ~ 30%, Co :≤ 0.5%)。

[0037] (二) 钴渣酸性浸出

[0038] 1、原料 :中浸钴渣、硫酸、水

[0039] 2、工艺目的 :中浸钴渣中的锌、钴含量还较高,需再进行酸性浸出。将中浸钴渣加入酸性浸出槽,提高浸出酸度最大程度地将渣中锌、钴浸出完全,而渣中的铅不溶于酸而沉淀进入浸出渣形成铅泥渣,经压滤与酸浸液分离。得到的酸性浸出液体返回中浸反应槽循环使用,铅泥渣堆存外售。

[0040] 3、工艺条件 :(1) 控制液固比 5 ~ 6 : 1 (2) 浸出温度 80 ~ 85°C (3) 浸出时间 4 ~ 5h (4) 初始酸度 120 ~ 150g/l (5) 终点酸度 50 ~ 80g/l

[0041] 4、操作方法 :先配制酸性浸出底液。往酸性浸出槽中加入 30m³ 水,开启搅拌器,缓慢加入初始浓度 120 ~ 150g/l 的硫酸,缓慢加入中浸钴渣,温度控制在 80 ~ 85°C,浸出时间 4 ~ 5h,要求终点酸度 50 ~ 80g/l,压滤后滤液进入中性浸出槽循环使用,酸浸铅泥渣外

售。

[0042] 5、取样化验项目:(1) 始酸:120~150g/l (2) 终点酸度:50~80g/l (3) 酸浸铅泥渣中 Zn、Co、Pb 含量 (Zn:≤10%、Co:≤0.1%、Pb:≥25%)。

[0043] (三) 中性浸出液体除铁

[0044] 1、原料:中浸液体,氧化剂:双氧水

[0045] 2、工艺目的:原料净化钴渣中含有 Zn、Co、Fe 等金属,在浸出过程中均进入溶液,溶液中若 Fe 杂质含量高则影响钴精矿的品位。经过氧化除铁工序,加入适量氧化剂将溶液中的 Fe 氧化除去。

[0046] 3、工艺条件:(1) 除 Fe 温度 55~60℃ (2) 氧化时间 1~2h

[0047] (3) 氧化剂双氧水加入量按双氧水与 Fe 发生氧化反应的理论用量加入

[0048] (4) pH 值 4~4.5

[0049] 4、操作方法:将中浸液体转入除铁槽,开启搅拌器,温度控制在 55~60℃,缓慢加入双氧水,防止因加入速度过快,反应剧烈造成冒槽现象。反应时间 1~2h,反应过程中 pH 值保持在 4~4.5 之间。反应后压滤,将除铁后的滤液转入除钴工序。

[0050] 5、取样化验项目:(1) 反应过程 pH 值 4~4.5

[0051] (2) 除铁后滤液中 Fe 含量 (Fe:≤0.005g/l)。

[0052] (四) 中性浸出液氧化除钴

[0053] 1、原料:中性浸出液,氧化剂:高锰酸钾

[0054] 2、工艺目的:由于原料净化钴渣中含有 Zn、Co、Ni、Fe 等金属,在浸出过程中均进入溶液,溶液中金属杂质含量高不能满足电锌要求。经除钴工序将溶液中的 Co 氧化除去,使 Co 富集得到 Co 精矿;溶液为合格的锌液体,送电解工序生产电解锌或生产硫酸锌产品。

[0055] 3、工艺条件:(1) 除钴温度为 80~85℃ (2) 氧化时间 2~4h (3) 氧化剂高锰酸钾加入量按高锰酸钾、氧化钴化学反应理论需要量的 2 倍加入

[0056] (4) pH 值 4~4.5。

[0057] 4、操作方法:将除铁后的中性浸出液转入除钴槽,开启搅拌器,缓慢将高锰酸钾固体加入,防止因加入高锰酸钾过快,反应剧烈而造成冒槽现象,温度控制在 80~85℃,反应时间 2~4h,反应过程中 pH 值保持在 4~4.5 之间。反应后压滤,将净化后的滤液转入电解系统生产电解锌产品,压滤渣为高 Co 精矿。

[0058] 5、取样化验项目:(1) 中性浸出液中 Zn、Co 含量 (Zn:100~150g/l, Co:1~3g/l) (2) 反应过程 pH 值 4~4.5

[0059] (3) 压滤渣中 Zn、Co 含量 (Zn:10~15%, Co:15~20%)

[0060] (4) 净化液中 Zn、Co 含量 (Zn:100~150g/l, Co:≤0.001g/l)。

[0061] (五) 锌的电解工序按现有常规锌的电解工艺进行,不再详述。

[0062] 实施例 2:湿法电锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法,同实施例 1 基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:

[0063] (一) 钴渣中性浸出

[0064] (1) 控制液固比 4~5:1 (2) 稀硫酸初始浓度 115g/l (3) 浸出温度 82~83℃ (4) 浸出时间 4~5h (5) 反应终点溶液 pH 值 5.0~5.2。

[0065] 得到的中浸液体中 Zn:140g/l, Co:2g/l;中浸钴渣中 Zn:26.5%, Co:0.2%。

[0066] (二) 钴渣酸性浸出

[0067] (1) 控制液固比 5 ~ 6 : 1 (2) 浸出温度 80 ~ 85℃ (3) 浸出时间 4 ~ 5h

[0068] (4) 初始酸度 140g/l (5) 终点酸度 70g/l

[0069] 所得酸浸铅泥渣中 Zn、Co、Pb 含量 (Zn :7.5%、Co :0.05%、Pb :30%)。

[0070] (三) 中性浸出液体除铁

[0071] (1) 除 Fe 温度 55 ~ 60℃ (2) 氧化时间 1 ~ 2h (3) pH 值 4 ~ 4.5

[0072] 除铁后滤液中 Fe 含量为 0.004g/l。

[0073] (四) 中性浸出液氧化除钴

[0074] (1) 除钴温度为 80 ~ 85℃ (2) 氧化时间 3h (3) 反应过程 pH 值 4 ~ 4.5。

[0075] 所得压滤渣中 Zn :13%、Co :15% ;净化液中 Zn :138g/l, Co :0.001g/l。

[0076] 实施例 3 :湿法电锌系统净液钴渣中有价金属的湿法分离方法,同实施例 1 基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于 :

[0077] (一) 钴渣中性浸出

[0078] (1) 控制液固比 4 ~ 5 : 1 (2) 稀硫酸初始浓度 110g/l (3) 浸出温度 82 ~ 83℃ (4) 浸出时间 4 ~ 5h (5) 反应终点溶液 pH 值 5.0 ~ 5.2。

[0079] 得到的中浸液体中 Zn :128g/l, Co :1.7g/l ;中浸钴渣中 Zn、Co 含量 (Zn :22.8% , Co :0.35%)。

[0080] (二) 钴渣酸性浸出

[0081] (1) 控制液固比 5 ~ 6 : 1 (2) 浸出温度 80 ~ 85℃ (3) 浸出时间 4 ~ 5h

[0082] (4) 初始酸度 125g/l (5) 终点酸度 65g/l

[0083] 所得酸浸铅泥渣中 Zn :5.5%、Co :0.03%、Pb :27%。

[0084] (三) 中性浸出液体除铁

[0085] (1) 除 Fe 温度 55 ~ 60℃ (2) 氧化时间 1 ~ 2h (3) pH 值 4 ~ 4.5。

[0086] 所得除铁后滤液中 Fe 含量为 0.002g/l。

[0087] (四) 中性浸出液氧化除钴

[0088] (1) 除钴温度为 80 ~ 85℃ (2) 氧化时间 2 ~ 4h (3) 反应过程的 pH 值 4 ~ 4.5。

[0089] 所得压滤渣中 Zn :11%、Co :16% ;净化液中 Zn :128g/l, Co :0.0009g/l。

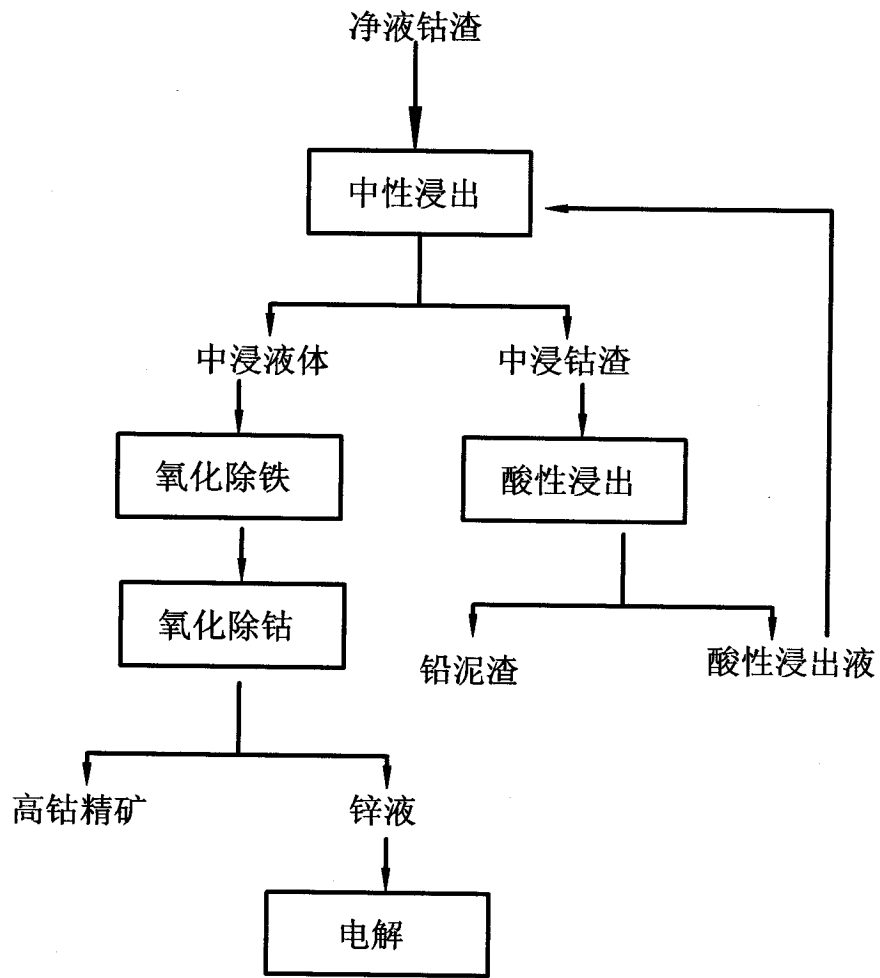


图 1