



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105714116 A

(43) 申请公布日 2016.06.29

(21) 申请号 201610148289.0

(22) 申请日 2016.03.16

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 李玉虎 刘志宏 刘付朋 高禄鹏
李启厚 刘智勇

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

G22B 3/46(2006.01)

G22B 19/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,该方法是在温度为 45 ~ 70°C、且 pH > 4.0 的含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液中加入金属锰粉和 / 或锰基合金粉,搅拌反应,反应完成后,过滤分离,即得铜、镉、镍和钴含量均低于 0.8ppm 的硫酸锌溶液,该方法能从硫酸锌溶液中一步同时高效脱除铜、镉、镍和钴,且不引入危害锌电解的杂质,工艺过程简单、成本低,无需复杂特殊设备,具有良好的工业化应用前景。

1. 一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:在温度为45~70℃、且pH>4.0的含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液中加入金属锰粉和/或锰基合金粉,搅拌反应,反应完成后,过滤分离,即得铜、镉、镍和钴含量均低于0.8ppm的硫酸锌溶液。

2. 根据权利要求1所述的从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:金属锰粉和/或锰基合金粉的质量为含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液中铜和镉总质量的3~8倍。

3. 根据权利要求1或2所述的从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:所述的锰基合金粉由锰与锌、锑、铅、铁和铜中至少一种组成,其中,锰基合金粉中锰质量百分比含量大于90%。

4. 根据权利要求2所述的从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:所述的金属锰粉或锰基合金粉粒度为-80目。

5. 根据权利要求1所述的从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:搅拌反应时间为40~150min。

6. 根据权利要求1所述的从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,其特征在于:搅拌反应过程在惰性气氛保护下进行。

一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍、钴的方法,属于湿法炼锌领域。

背景技术

[0002] 铜、镉、镍、钴是湿法炼锌工艺中主要杂质元素,其在硫酸锌溶液中含量高低对电锌产品质量、经济技术指标以及湿法炼锌系统的正常运转影响显著。例如,当硫酸锌溶液中钴离子超过1mg/L时,会导致锌电解系统电流效率降低,严重时发生烧板现象。而铜、镉离子含量超标时,所得电镀锌质量下降,无法产出合格的0#锌产品。因而,湿法炼锌工艺对硫酸锌溶液中的铜、镉、镍、钴等杂质离子浓度有极其严格要求,通常要求这些杂质含量均小于0.8mg/L,甚至更低。

[0003] 目前,采用锌粉置换法仍是从硫酸锌溶液中脱除铜、镉、镍、钴的经典工艺,其原理如表1所示。

[0004] 表1 锌粉与铜、镉、钴、镍杂质离子间的电极电势

[0005]

	电极反应	标准电极电势E/V	超电势 η /V	与锌粉反应的电动势 ϵ /V
1	$Zn^{2+}+2e^{-}=Zn$	-0.7626		
2	$Cu^{2+}+2e^{-}=Cu$	0.34	0.35	1.4526
3	$Cd^{2+}+2e^{-}=Cd$	-0.403	1.13	1.4896
4	$Co^{2+}+2e^{-}=Co$	-0.277	0.2	0.6856
5	$Ni^{2+}+2e^{-}=Ni$	-0.257	0.3	0.8056

[0006] 由表1可知,锌粉与铜、镉、钴、镍的置换反应的的电极电势均大于零,表明这些反应均可发生,且置换反应顺序为: $Cd > Cu > Ni > Co$ 。此外,由于锌与铜、镉的反应电动势远高于其与镍、钴的反应电动势,这意味着锌粉对铜、钴的置换反应趋势要优先于其对镍、钴的置换。这也就是在实际生产过程中,铜和镉易于脱除,而镍和钴难于脱除的原因所在。为了解决这一问题,在湿法炼锌净化过程中,采用反应温度改变来调控锌粉对铜、镉、钴、镍的净化效果。实践证明,在50-60℃,采用锌粉可有效脱除硫酸锌溶液中的铜和镉,但对镍、钴脱除效果不佳。而在90℃反应条件,锌粉对铜、镉、钴、镍均有较好的脱除效果,但由于高温条件下,铜和镉的返溶现象明显,无法实现铜、镉的深度净化,为此,需要降温进行深度除铜和镉。基于锌粉与铜、镉、钴、镍等杂质离子发生置换反应的电动势以及产物稳定性的原因,业界开发了两种不同净化技术路线:(1)首先在50-60℃加锌粉除去硫酸锌溶液中的铜和镉,过滤后将溶液升温至80-90度,再加锌粉除钴;过滤后将溶液降至50-60℃,加锌粉进行扫镉,即所谓逆向净化工艺。(2)首先将硫酸锌溶液升温至80-90℃,加锌粉除铜镉钴镍,然后降温至50-60℃,加锌粉进行铜、镉深度净化,即所谓正向净化。其中,逆向净化在湿法炼锌行业应用较为广泛。然而,不论正向净化,还是逆向净化,均需要多段操作,净化流程较长,均需多次强制调控溶液温度,能耗较高。此外,由于锌粉在硫酸锌溶液中容易钝化,其利用

率较低,导致净化成本较高。

发明内容

[0007] 针对上述现有技术存在的不足,本发明的是目的在于提供一种从硫酸锌溶液中一步同时高效脱除铜、镉、镍和钴,且不引入危害锌电解的杂质的方法。

[0008] 为实现上述技术目的,本发明提供了一种从硫酸锌溶液中一步脱除铜、镉、镍和钴的方法,该方法是在温度为45~70℃、且pH>4.0的含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液中加入金属锰粉和/或锰基合金粉,搅拌反应,反应完成后,过滤分离,即得铜、镉、镍和钴含量均低于0.8ppm的硫酸锌溶液。

[0009] 优选的方案,金属锰粉和/或锰基合金粉的质量为含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液中铜和镉总质量的3~8倍;在该范围内,金属锰粉和/或锰基合金粉的用量越大,除杂效果越好。

[0010] 较优选的方案,锰基合金粉由锰与锌、锑、铅、铁和铜中至少一种组成,其中,锰基合金粉中锰质量百分比含量大于90%。

[0011] 优选的方案,金属锰粉或锰基合金粉粒度为-80目,在该粒度范围内,粒度越细除杂效果越好。

[0012] 优选的方案,搅拌反应时间为40~150min。

[0013] 优选的方案,搅拌反应过程在惰性气氛保护下进行。

[0014] 优选的方案,含铜、镉、镍和钴的硫酸锌溶液的pH为4.2~6.8。

[0015] 本发明的技术方案中,过滤分离所得滤渣用于铜、镉、镍和钴回收的二次资源。

[0016] 本发明的技术方案中,反应过程中无需其他活化剂和添加剂。

[0017] 本发明的技术方案中,采用锰基合金粉除杂的效果优于采用金属锰粉除杂。

[0018] 本发明的技术原理:

[0019] 首先,金属锰的还原电势(-1.17)高于金属锌的还原电势(-0.7626),这使得金属锰对铜、镉、钴及镍的置换能力要强于金属锌;也就是说,在较低的温度下,即可实现铜、镉、钴及镍的深度净化,彻底改变现有锌粉净化工艺中,为脱除铜镉镍钴以及避免铜镉的返溶,需对溶液进行升温 and 降温操作的现状。此外,金属锰较高的还原电势,使得净化渣中铜、镉、钴、镍稳定性较好,避免了返溶现象的发生。大量实验证明,控制硫酸锌溶液温度为45~70℃时,以金属锰粉或锰基合金粉均可一步脱除铜、镉、钴、镍等杂质。

[0020] 其次,相对于锌粉,金属锰粉或锰合金粉表面氧化膜疏松,其在高浓度的硫酸锌溶液中不易钝化,因而利用率较高。

[0021] 基于以上原因,使得本发明所提及的方法能够实现一步脱除硫酸锌溶液中的铜、镉、钴、镍等杂质。

[0022] 与现有锌粉净化工艺相比,本发明具有以下优势:

[0023] (1)采用的金属锰或锰基合金粉还原电势高,活性强,可一步同时高效脱除硫酸锌溶液中的铜镉镍钴;

[0024] (2)净化效率高,金属锰或锰基合金粉等耗量低,使用成本低。

[0025] (3)反应过程无需多次调控反应温度,能耗较低。

[0026] (4)净化剪度高,沉淀后的金属杂质不返溶,且不引入危害湿法炼锌的杂质。

[0027] (5)操作简单,成本低、工艺条件温和,易于产业化实施。

附图说明

[0028] 【图1】为实施例1中锰铜合金粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果:a为净化除杂前微观形貌;a'为净化除杂前EDS分析;b为净化除杂后微观形貌;b'为净化除杂后EDS分析。

[0029] 【图2】为实施例2中金属锰粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果:a为净化除杂前微观形貌;a'为净化除杂前EDS分析;b为净化除杂后微观形貌;b'为净化除杂后EDS分析。

[0030] 【图3】为对比例1中金属锌粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果:a为净化除杂前微观形貌;a'为净化除杂前EDS分析;b为净化除杂后微观形貌;b'为净化除杂后EDS分析。

具体实施方式

[0031] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容,而不是限制本发明权利要求的保护范围。

[0032] 实施例1

[0033] 量取1.6L除铁后液(Zn:142g/L,Cu:318mg/L,Cd:533mg/L,Ni:15.4mg/L,Co:13.8mg/L,pH=5.15)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至55℃,随后按照铜和镉总质量的3.5倍加入160目的锰铜合金粉(Mn:92%,Cu:8%,)保温反应90min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.11、0.16、0.45、0.24mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0034] 锰铜合金粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果如图1所示:由图1a和图1b可知,锰铜合金粉在除杂前后形貌发生了较大变化,由表面致密的颗粒变为疏松多孔的颗粒。与此同时,颗粒的成分也发生了较大变化(如图1a'和图1b'),除杂前主要成分为锰和铜,其含量分别为92%和8%。除杂后颗粒成分变为锰、铜、镉、钴和镍,杂质脱除率均超过98%,这表明锰铜合金粉对硫酸锌溶液中的铜、镉、钴、镍均有良好的置换能力,能够实现一步除杂的效果。

[0035] 实施例2

[0036] 量取1.6L除铁后液(Zn:142g/L,Cu:318mg/L,Cd:533mg/L,Ni:15.4mg/L,Co:13.8mg/L,pH=5.15)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至65℃,随后按照铜和镉总质量的4倍加入110目的金属锰粉(Mn:99%)保温反应90min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.23、0.21、0.41、0.29mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0037] 金属锰粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果如图2所示:由图2a和图2b可知,金属锰粉在除杂前后形貌发生了较大变化,由表面致密的不规则颗粒变为疏松多孔的类球形团聚体颗粒。与此同时,颗粒的成分也发生了较大变化(如图2a'和图2b'),除杂前主要成分为锰,其含量为99%,而除杂后颗粒成分变为锰、铜、镉、钴和镍,杂质脱除率均超过98%,这表明金属锰粉对硫酸锌溶液中的铜、镉、钴、镍均有良好的置换能力,能够实现一步除杂的效果。

[0038] 实施例3

[0039] 量取1.6L除铁后液(Zn:142g/L,Cu:318mg/L,Cd:533mg/L,Ni:15.4mg/L,Co:

13.8mg/L, pH=5.15)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至50℃,随后按照铜和镉总质量的5倍加入200目的锰铜合金粉(Mn:98%,)保温反应140min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.18、0.14、0.27、0.15mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0040] 实施例4

[0041] 量取1.6L除铁后液(Zn:142g/L,Cu:318mg/L,Cd:533mg/L,Ni:15.4mg/L,Co:13.8mg/L,pH=5.15)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至55℃,随后按照铜和镉总质量的4倍加入200目的锰锌合金粉(Mn:95%,Zn:1.6%,)保温反应120min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.15、0.11、0.28、0.23mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0042] 实施例5

[0043] 量取1.6L除铁后液(Zn:133g/L,Cu:274mg/L,Cd:572mg/L,Ni:16.5mg/L,Co:17.9mg/L,pH=5.07)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至65℃,随后按照铜和镉总质量的4.5倍加入325目的锰铁铜合金粉(Mn:91%,Fe:2%,Cu:0.6%,)保温反应100min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.17、0.18、0.42、0.26mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0044] 实施例6

[0045] 量取1.6L除铁后液(Zn:133g/L,Cu:274mg/L,Cd:572mg/L,Ni:16.5mg/L,Co:17.9mg/L,pH=5.07)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至45℃,随后按照铜和镉总质量的7倍加入110目的金属锰粉(Mn:99%)保温反应50min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.12、0.14、0.33、0.18mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

[0046] 实施例7

[0047] 量取1.6L除铁后液(Zn:133g/L,Cu:274mg/L,Cd:572mg/L,Ni:16.5mg/L,Co:17.9mg/L,pH=5.07)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至60℃,随后按照铜和镉总质量的3.5倍加入80目的锰铅锌合金粉(Mn:94%,Pb:0.8%,Zn:0.5%,)保温反应60min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.15、0.12、0.28、0.22mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

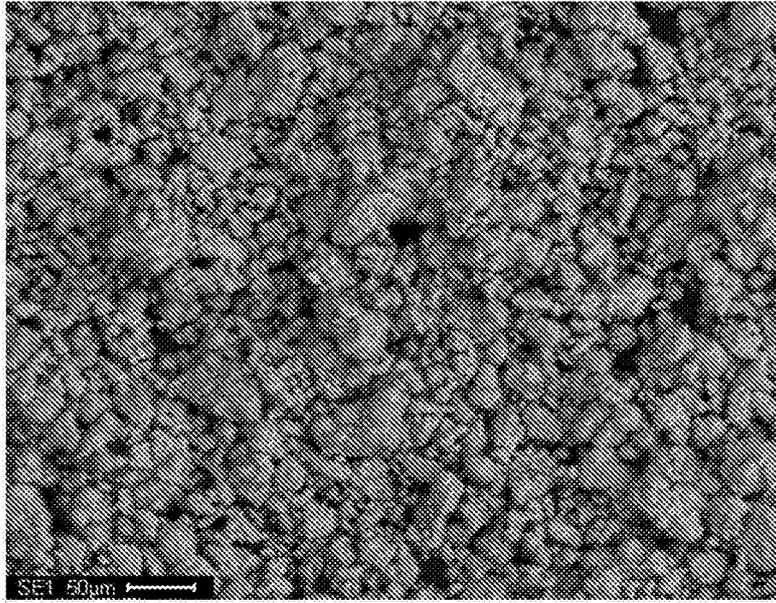
[0048] 实施例8

[0049] 量取1.6L除铁后液(Zn:133g/L,Cu:274mg/L,Cd:572mg/L,Ni:16.5mg/L,Co:17.9mg/L,pH=5.07)于2L烧杯中,通入适量氮气作为保护气,开启搅拌并加热升温至55℃,随后按照铜和镉总质量的4.5倍加入140目的锰锑铜合金粉(Mn:91%,Sb:1.2%,Cu:0.4%,)保温反应80min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.09、0.11、0.16、0.12mg/L,脱除率均超过98%,可满足锌电解工艺要求。

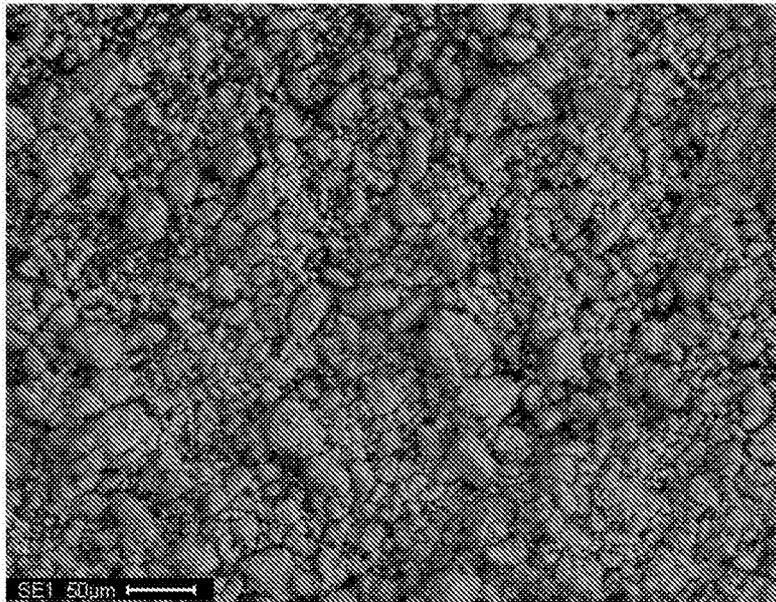
[0050] 对比例1

[0051] 量取1.6L除铁后液(Zn:142g/L,Cu:318mg/L,Cd:533mg/L,Ni:15.4mg/L,Co:13.8mg/L,pH=5.15)于2L烧杯中,开启搅拌并加热升温至55℃,随后按照铜和镉总质量的3.5倍加入160目的电炉锌粉(Zn:98%)保温反应90min后结束反应,真空抽滤并收集滤液和滤渣。所得滤液中铜、镉、钴、镍浓度分别为0.32、0.55、5.67、5.22mg/L。

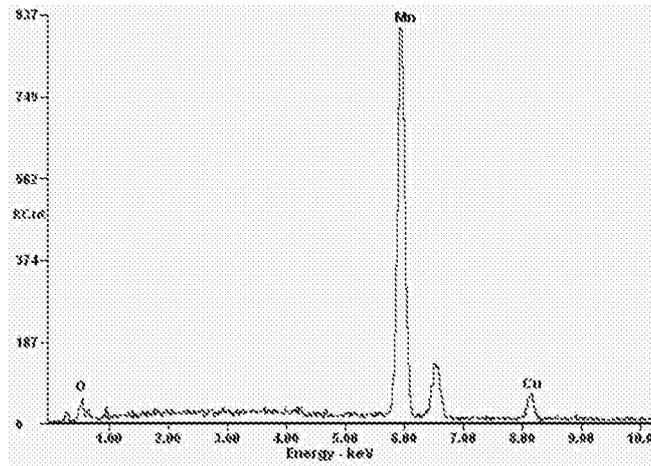
[0052] 电炉锌粉除杂前后微观形貌和EDS分析结果如图3所示：由图3a和图3b可知，电炉锌粉在除杂前后形貌发生了较大变化，由表面光致密的颗粒变为疏松多孔团聚体颗粒。与此同时，颗粒的成分也发生了一定变化（如图3a'和图1b'），除杂前主要成分为锌，其含量分别为98%。除杂后颗粒成分变为锌、铜和镉，由于钴和镍含量较低，其特征峰较弱。电炉锌粉对铜和镉脱除效果较好，脱除率可达98%，但其净化深度较差。尤为显著的是，电炉锌粉对钴和镍的脱除效果较差，仅为60%左右，所得净化后液中钴、镍含量仍然较高，不能满足电镀锌生产要求。对比例1与实施例1操作过程完全一致，不同之处在于，采用电炉锌粉代替锰铜合金粉，电炉锌粉对铜、镉、镍、钴有一定的脱除能力，但效果较差，这也是工业实践中，采用锌粉脱除铜、镉、镍、钴时，往往需要分步进行的原因。通过对比例和实施例可以看出，由于金属锰粉和锰基合金粉良好的脱杂能力，可以实现硫酸锌溶液中铜、镉、镍、钴的一步脱除，本发明所提净化工艺较现有工艺更为简单，且净化能力更好。



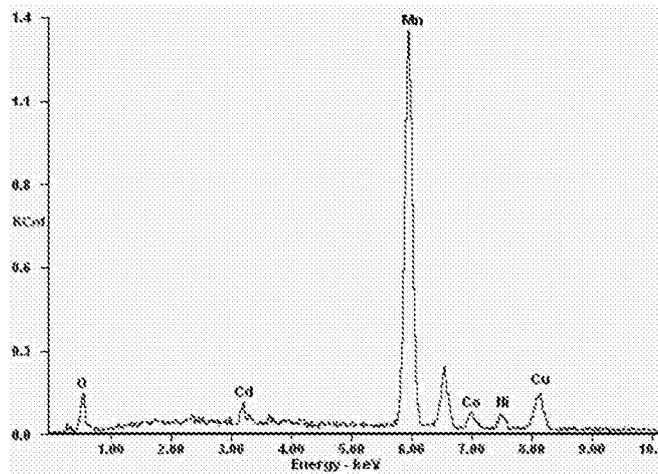
a



b

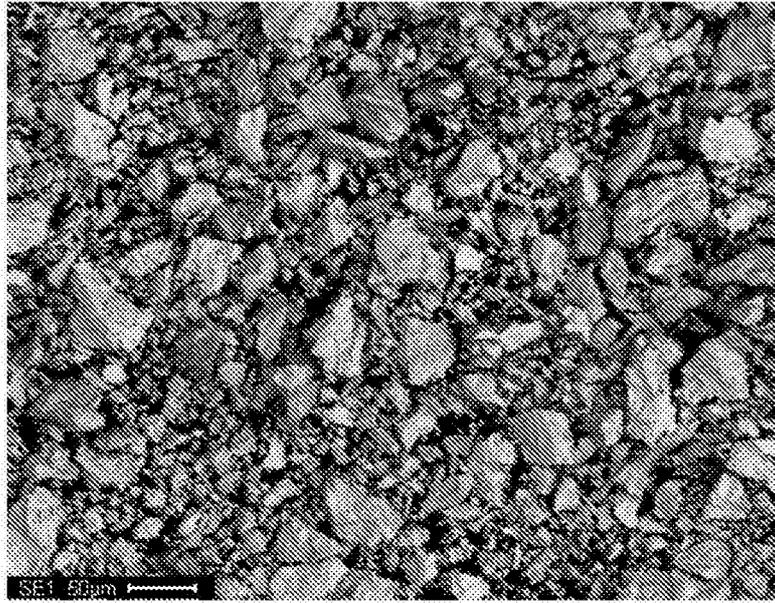


a'

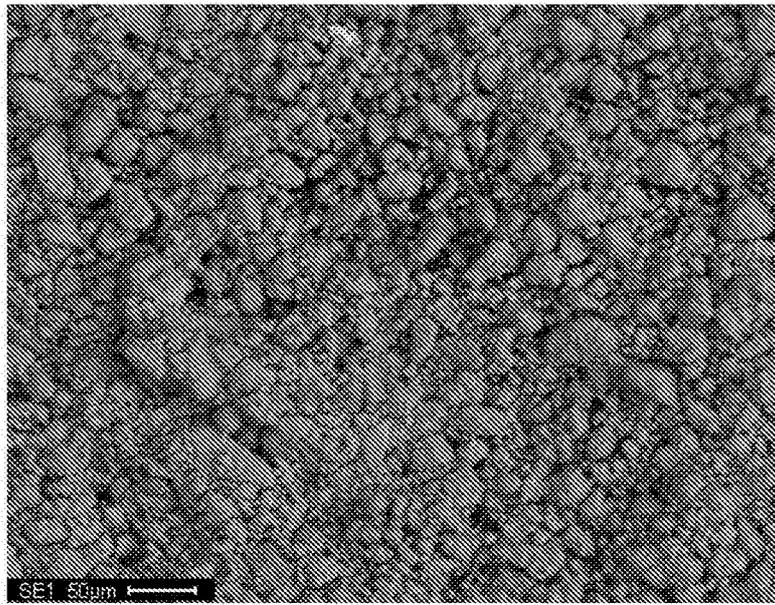


b'

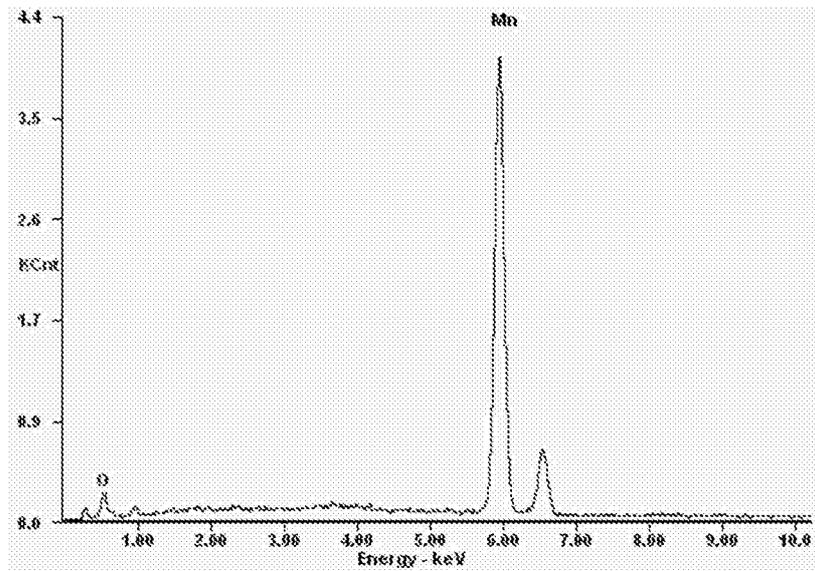
图1



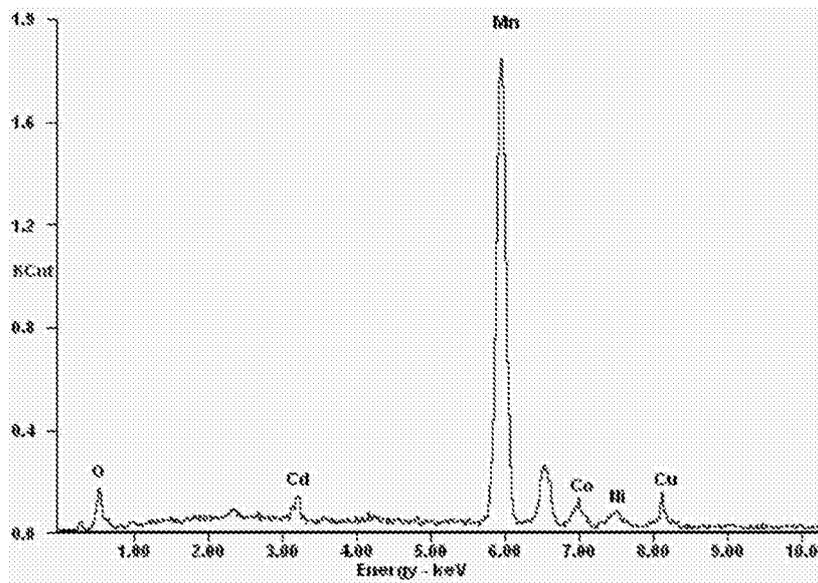
a



b

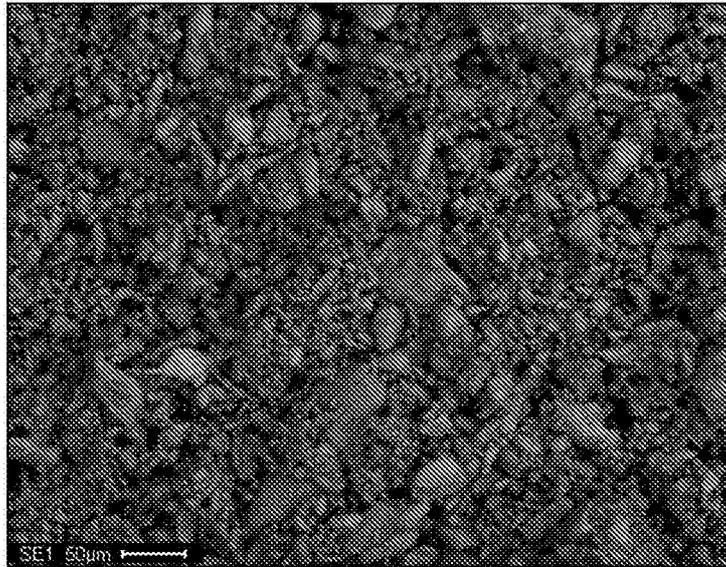


a'

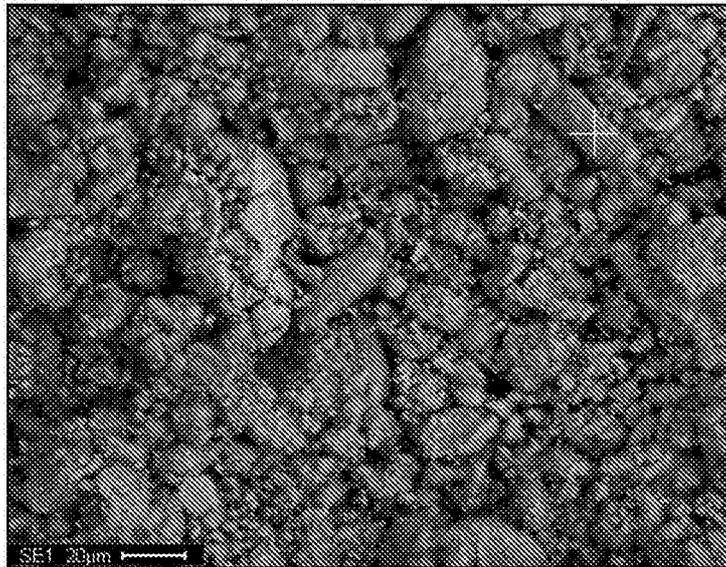


b'

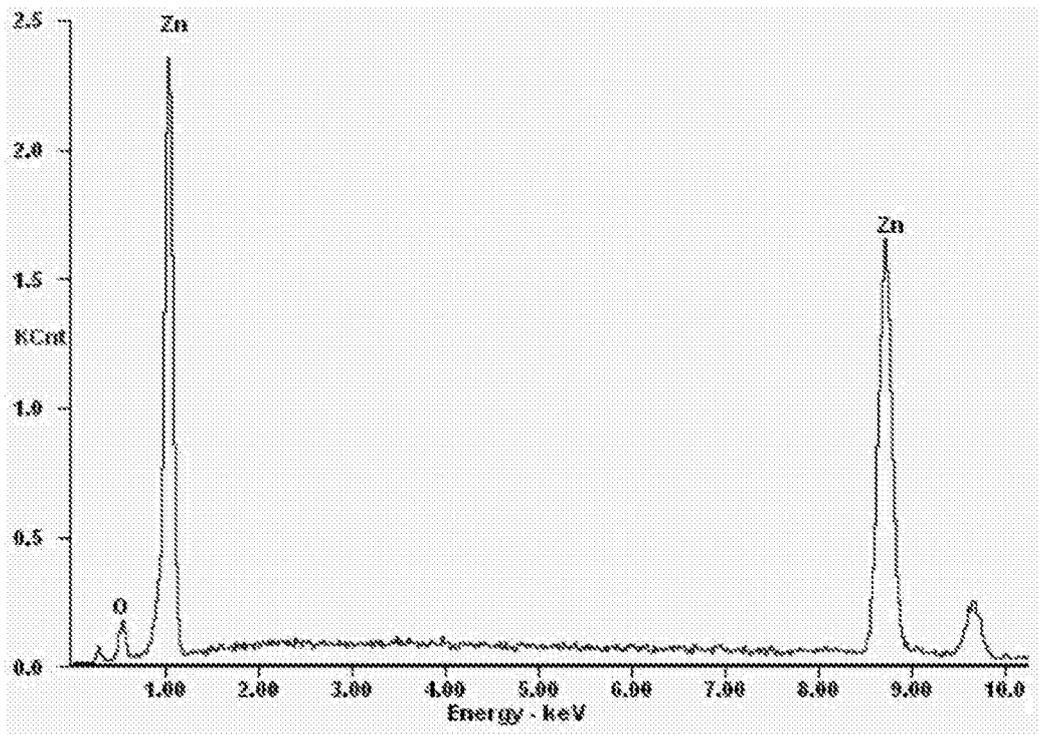
图2



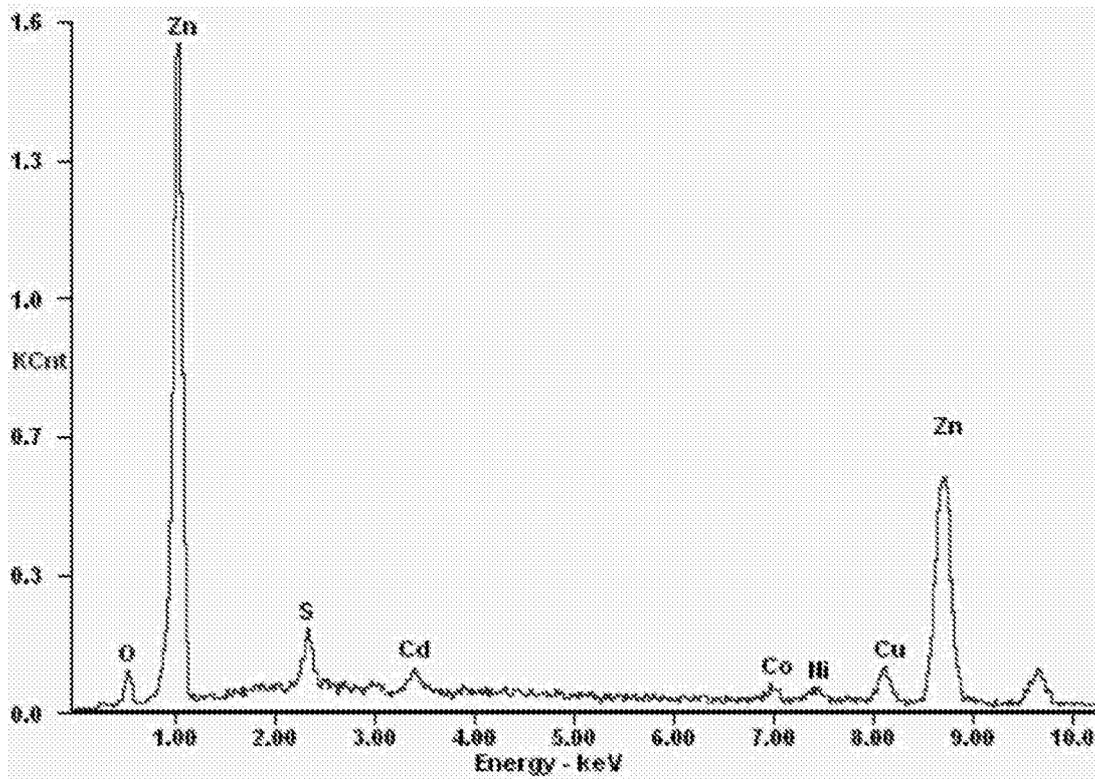
a



b



a'



b'

图3