

## 摘 要

为了综合回收湿法炼锌净化钴镍渣中的有价金属, 基于对标准状态下  $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}: \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 系  $E-\text{pH}$  图,  $\text{Co}-\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E-\text{pH}$  图和氧化剂电位比较图的热力学分析, 通过实验研究, 提出了处理钴镍渣的系统工艺, 探讨了影响各工序的因素, 得出了各工序的最佳工艺条件。具体条件如下:

- (1) 浸出: 选用硫酸为浸出剂。最佳工艺条件为: 液固比 2.5:1, 温度  $80^\circ\text{C}$ , 硫酸用量为理论量 1.4 倍, 浸出时间 80 min。在此条件下, Zn, Cd, Co, Ni 的浸出率分别为 98%, 99%, 99%, 98% 以上。
- (2) 净化除镉: 选用锌粉为还原剂。最佳工艺条件为: 一段:  $50^\circ\text{C}$ , 锌粉用量为理论量 0.8 倍, 搅拌时间 40 min; 二段:  $45^\circ\text{C}$ , 锌粉用量为理论量 (按浸出液计算) 0.6 倍, 搅拌时间 40 min。Cd 的置换率达 99%, Co 和 Ni 的损失率分别小于 10% 和 15%。
- (3) 氧化沉钴: 选用过硫酸钠为氧化剂。最佳工艺条件为:  $80^\circ\text{C}$ , 过硫酸钠为理论量 8 倍, 氢氧化钠调节  $\text{pH}=5.0\sim 5.2$ , 搅拌时间 2h。在此条件下渣中钴的含量为 18.037%, 可以作为富钴渣进一步提钴并制取钴产品, 镍的损失率很小, 渣中含镍只有 0.093%。
- (4) 净化除镍: 选用锌粉为还原剂,  $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{CuSO}_4$  为添加剂。最佳工艺条件为:  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{CuSO}_4$  50mg/L, 锌粉用量为理论量 40 倍, 稀硫酸调节  $\text{pH}=4.0$  左右, 搅拌时间 3h。在此条件下渣中镍的含量为 4.916%, 可以作为富镍渣进一步提镍并制取镍产品。

关键词: 湿法炼锌 钴镍渣 综合回收

## Abstract

A systematic process of treating with Co-Ni residue from zinc hydrometallurgy has been developed. It based on the thermodynamic analyses of E-pH equilibrium diagrams and experiments. The process consists of the following major unit operations:

- (1) Leaching: Sulfuric acid was used as leaching agent. The optimum technology condition was: L/S ratio of 2.5:1, 80°C, 80 min, sulfuric acid dosage of 1.4 times theoretic dosage. On this condition, the leaching rate of metals were: Zn>98%, Cd>99%, Co>99%, Ni>98.
- (2) Purification of cadmium: Zinc dust was used as reducing agent. The optimum technology condition was: the first stage, 50°C, 40 min, zinc dust dosage of 0.8 times theoretic dosage, the second stage, 45°C, 40 min, zinc dust dosage of 0.6 times theoretic dosage. On this condition, the replacing rate of metals were: Cd>99%, Co<10%, Ni<15%.
- (3) Purification of cobalt: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was used as oxidant. the optimum technology condition was: 80°C, 2h, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dosage of 8 times theoretic dosage, pH=5.0~5.2. On this condition, cobalt content was 18.037% and nickel content was 0.093% in purification residue.
- (4) Purification of nickle: Zinc dust was used as reducing agent, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuSO<sub>4</sub> were used as activated agents. The optimum technology condition was: 80°C, 3h, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50mg/L, CuSO<sub>4</sub>50mg/l, zinc dust dosage of 40 times theoretic dosage, pH=4.0. On this condition, nickel content of residue was 4.916% .

**Key Words:** zinc hydrometallurgy Co-Ni residue synthetic recovery

# 昆明理工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：刘李侠

日期：2005 年 7 月 11 日

---

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解昆明理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅，学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印或其他复制手段保存论文。

(保密论文在解密后应遵守)

导师签名：许子川 论文作者签名：刘李侠

日期：2005 年 7 月 11 日

# 第一章 绪论

## 1.1 锌的概述

### 1.1.1 锌的性质和用途

锌是元素周期表中II副族元素，正常价态是Zn(0)和Zn(II)。金属锌的颜色为银白略带蓝灰色，其新鲜断面呈现出有金属光泽的结晶形状。仅比铅、锡稍硬。常温下性脆，延展性甚差，加热到100~150℃时就具有较高的延展性，能压成薄板或拉成丝，当加热到250℃时，则失去延展性而变脆。

#### 1.1.1.1 锌的物理性质

锌的物理性质列于表1-1<sup>[1]</sup>。

表 1-1 锌的物理性质

Table 1-1 The physical property of zinc

项目	数值	项目	数值
原子序数	30	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 固体 25℃时	7.14
原子量	65.38	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 液体 419.5℃时	6.62
晶体结构	hcp	熔化热 (J/mol) 419.5℃时	7384.76
熔点 (℃)	419.5	蒸发热 (J/mol) 907℃时	114767.12
沸点 (101325Pa 时, ℃)	907	表面张力 (mN/cm) 液体 y	7.58~0.0009(t~419.5)

#### 1.1.1.2 锌的化学性质

锌在常温下与干燥的空气作用很小，但在湿空气中和二氧化碳存在下表面会逐渐被氧化，生成碱式碳酸锌保护金属锌不再被氧化。高温下，一氧化碳和水蒸气可氧化锌蒸气。锌能溶于稀硫酸、盐酸、硝酸和热的浓硫酸。

#### 1.1.1.3 锌的用途

锌的用途广泛，在国民经济中占有重要地位。由于锌抗腐蚀性能好，使它主要用于镀锌工业，作为钢材的包裹物，锌板也用于屋顶盖、火药箱、家具、贮存器、无线电装置、电机等零件。此外锌还应用于制造黄铜、青铜及锌、铅、锡的抗腐蚀合金，这些合金广泛用于机械制造、印刷、国防等方面。锌的流动性好，

也用于制造精密铸件。高纯锌-银电池具有体积小、能量大的优点，用作飞机、宇宙飞船的仪表电源等<sup>[2]</sup>。

### 1.1.2 锌主要化合物的性质

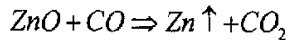
锌主要化合物物理性质列于表 1-2<sup>[3]</sup>。

表 1-2 锌化合物的物理性质

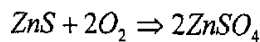
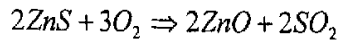
Table 1-2 The physical property of zinc chemical compound

性质	ZnS	ZnO	ZnSO <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
密度, g/cm <sup>3</sup>	4.0	5.68	3.474	2.91	
熔点, K	升华	约 2273	分解	591	1863
沸点, K	1938			994	
热容, C <sub>p(298)</sub> J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	46.86	38.49	117.94	76.56	

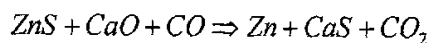
氧化锌 (ZnO): 俗称锌白, 为两性氧化物, 可与酸和强碱反应生成盐类, 在高温下可与各种酸性氧化物或碱性氧化物, 如 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O 等, 生成硅酸锌、铁酸锌、锌酸钠。氧化锌能被碳和一氧化碳还原为金属锌。在温度高于 950℃ 以上时, 氧化锌被一氧化碳还原生成锌蒸气与二氧化碳的反应激烈进行:



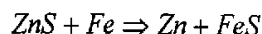
硫化锌 (ZnS): 在自然界中常以闪锌矿的形式出现, 常压下不熔化, 纯硫化锌为白色粉末、并呈粉末多晶半导体, 在紫外线、阴极射线激发下, 能发出可见光线或紫外、红外光, 俗称荧光粉。硫化锌不能直接被 H<sub>2</sub>、C、CO 还原, 也不能溶解于冷的稀硫酸及稀盐酸中, 但能溶解于硝酸及热浓硫酸中。在空气中, 硫化锌在 480℃ 时即缓慢氧化, 高于 600℃ 时氧化反应激烈进行, 生成氧化锌或硫酸锌。



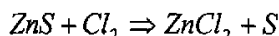
在还原气氛中, 1100℃ 时, 氧化钙使硫化锌分解:



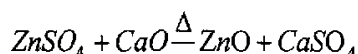
金属铁在 1167℃ 开始分解硫化锌, 在 1250℃ 时分解作用进行得很完全:



硫化锌在氯气中加热则生成氯化锌:

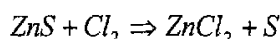
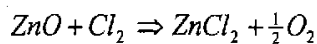
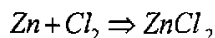


**硫酸锌 (ZnSO<sub>4</sub>):** 自然界中很少发现。硫酸锌易溶于水, 能形成一系列的水化物。硫酸锌在加热时, 最初生成碱式盐 ZnSO<sub>4</sub> · 0.5ZnO, 然后进一步分解成 ZnO。硫酸锌的分解大致在 650℃ 左右开始, 720℃ 以上分解剧烈进行。氧化钙在 850℃ 时能与硫酸锌激烈反应成氧化锌和硫酸钙:



ZnSO<sub>4</sub> 可用于制革、陶瓷、纺织、医药等。

**氯化锌 (ZnCl<sub>2</sub>):** 在较低温度下, 将氯与金属锌、氯化锌或硫化锌作用而形成氯化锌:



氯化锌熔点 318℃, 沸点 730℃, 在 500℃ 左右显著挥发, 用于浸润木材。

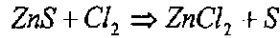
**碳酸锌 (ZnCO<sub>3</sub>):** 自然界以菱锌矿的状态存在。碳酸锌在 350~400℃ 分解成 ZnO 及 CO<sub>2</sub>。碳酸锌极易溶解于稀硫酸, 生成硫酸锌与 CO<sub>2</sub>, 亦易溶于碱或氨液中<sup>[4~5]</sup>。

## 1.2 锌冶炼工艺

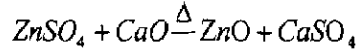
锌冶炼方法主要有火法冶炼和湿法冶炼两种。火法冶炼有横(平)罐和竖罐炼锌、密闭鼓风炉炼锌 (ISP) 以及电热(炉)法炼锌; 湿法炼锌有传统的两段浸出法(即浸出渣用挥发窑处理及热酸浸出流程), 即渣处理采用黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等, 还有全湿法流程加压氧浸工艺等。由于湿法炼锌技术不断发展, 目前世界上采用湿法炼锌产出的锌金属量超过 80%, 我国占 67%。一般新建的锌冶炼厂大都采用湿法炼锌, 其主要优点是有益于改善劳动条件, 减少环境污染, 有益于生产连续化、自动化、大量化和原料的综合利用, 对产品质量的提高、综合能耗的降低、经济效益的增加等方面也较为有利<sup>[6~10]</sup>。

### 1.2.1 火法炼锌工艺

火法炼锌的方法有平罐、竖罐、电热法和密闭鼓风炉法等。其共同的特点是利用锌的沸点较低(906℃)的特点, 在冶炼过程中用还原剂将其从氧化物中还原

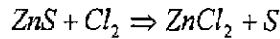
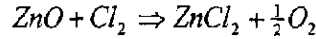
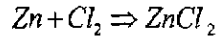


硫酸锌 ( $\text{ZnSO}_4$ ): 自然界中很少发现。硫酸锌易溶于水, 能形成一系列的水化物。硫酸锌在加热时, 最初生成碱式盐  $\text{ZnSO}_4 \cdot 0.5\text{ZnO}$ , 然后进一步分解成  $\text{ZnO}$ 。硫酸锌的分解大致在  $650^\circ\text{C}$  左右开始,  $720^\circ\text{C}$  以上分解剧烈进行。氧化钙在  $850^\circ\text{C}$  时能与硫酸锌激烈反应生成氧化锌和硫酸钙:



$\text{ZnSO}_4$  可用于制革、陶瓷、纺织、医药等。

氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ): 在较低温度下, 将氯与金属锌、氯化锌或硫化锌作用而形成氯化锌:



氯化锌熔点  $318^\circ\text{C}$ , 沸点  $730^\circ\text{C}$ , 在  $500^\circ\text{C}$  左右显著挥发, 用于浸润木材。

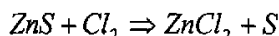
碳酸锌 ( $\text{ZnCO}_3$ ): 自然界以菱锌矿的状态存在。碳酸锌在  $350\sim 400^\circ\text{C}$  分解成  $\text{ZnO}$  及  $\text{CO}_2$ 。碳酸锌极易溶解于稀硫酸, 生成硫酸锌与  $\text{CO}_2$ , 亦易溶于碱或氨液中<sup>[4-5]</sup>。

## 1.2 锌冶炼工艺

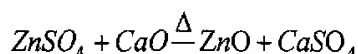
锌冶炼方法主要有火法冶炼和湿法冶炼两种。火法冶炼有横(平)罐和竖罐炼锌、密闭鼓风炉炼锌 (ISP) 以及电热(炉)法炼锌; 湿法炼锌有传统的两段浸出法(即浸出渣用挥发窑处理及热酸浸出流程), 即渣处理采用黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等, 还有全湿法流程加压氧浸工艺等。由于湿法炼锌技术不断发展, 目前世界上采用湿法炼锌产出的锌金属量超过 80%, 我国占 67%。一般新建的锌冶炼厂大都采用湿法炼锌, 其主要优点是有益于改善劳动条件, 减少环境污染, 有益于生产连续化、自动化、大量化和原料的综合利用, 对产品质量的提高、综合能耗的降低、经济效益的增加等方面也较为有利<sup>[6-10]</sup>。

### 1.2.1 火法炼锌工艺

火法炼锌的方法有平罐、竖罐、电热法和密闭鼓风炉法等。其共同的特点是利用锌的沸点较低 ( $906^\circ\text{C}$ ) 的特点, 在冶炼过程中用还原剂将其从氧化物中还原

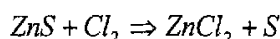
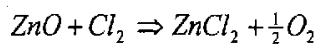
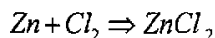


**硫酸锌 (ZnSO<sub>4</sub>):** 自然界中很少发现。硫酸锌易溶于水, 能形成一系列的水化物。硫酸锌在加热时, 最初生成碱式盐 ZnSO<sub>4</sub> · 0.5ZnO, 然后进一步分解成 ZnO。硫酸锌的分解大致在 650℃ 左右开始, 720℃ 以上分解剧烈进行。氧化钙在 850℃ 时能与硫酸锌激烈反应成氧化锌和硫酸钙:



ZnSO<sub>4</sub> 可用于制革、陶瓷、纺织、医药等。

**氯化锌 (ZnCl<sub>2</sub>):** 在较低温度下, 将氯与金属锌、氯化锌或硫化锌作用而形成氯化锌:



氯化锌熔点 318℃, 沸点 730℃, 在 500℃ 左右显著挥发, 用于浸润木材。

**碳酸锌 (ZnCO<sub>3</sub>):** 自然界以菱锌矿的状态存在。碳酸锌在 350~400℃ 分解成 ZnO 及 CO<sub>2</sub>。碳酸锌极易溶解于稀硫酸, 生成硫酸锌与 CO<sub>2</sub>, 亦易溶于碱或氨液中<sup>[4~5]</sup>。

## 1.2 锌冶炼工艺

锌冶炼方法主要有火法冶炼和湿法冶炼两种。火法冶炼有横(平)罐和竖罐炼锌、密闭鼓风炉炼锌 (ISP) 以及电热(炉)法炼锌; 湿法炼锌有传统的两段浸出法(即浸出渣用挥发窑处理及热酸浸出流程), 即渣处理采用黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等, 还有全湿法流程加压氧浸工艺等。由于湿法炼锌技术不断发展, 目前世界上采用湿法炼锌产出的锌金属量超过 80%, 我国占 67%。一般新建的锌冶炼厂大都采用湿法炼锌, 其主要优点是有益于改善劳动条件, 减少环境污染, 有益于生产连续化、自动化、大量化和原料的综合利用, 对产品质量的提高、综合能耗的降低、经济效益的增加等方面也较为有利<sup>[6~10]</sup>。

### 1.2.1 火法炼锌工艺

火法炼锌的方法有平罐、竖罐、电热法和密闭鼓风炉法等。其共同的特点是利用锌的沸点较低(906℃)的特点, 在冶炼过程中用还原剂将其从氧化物中还原



成金属锌，并挥发进入冷凝系统中冷凝成为金属锌，从而与脉石和其它杂质分开，其原则工艺流程如图 1.1<sup>[10]</sup>。硫化锌精矿通常经过焙烧和烧结，氧化为氧化物，然后进行还原、冷凝得到粗锌，粗锌经精馏得精锌。

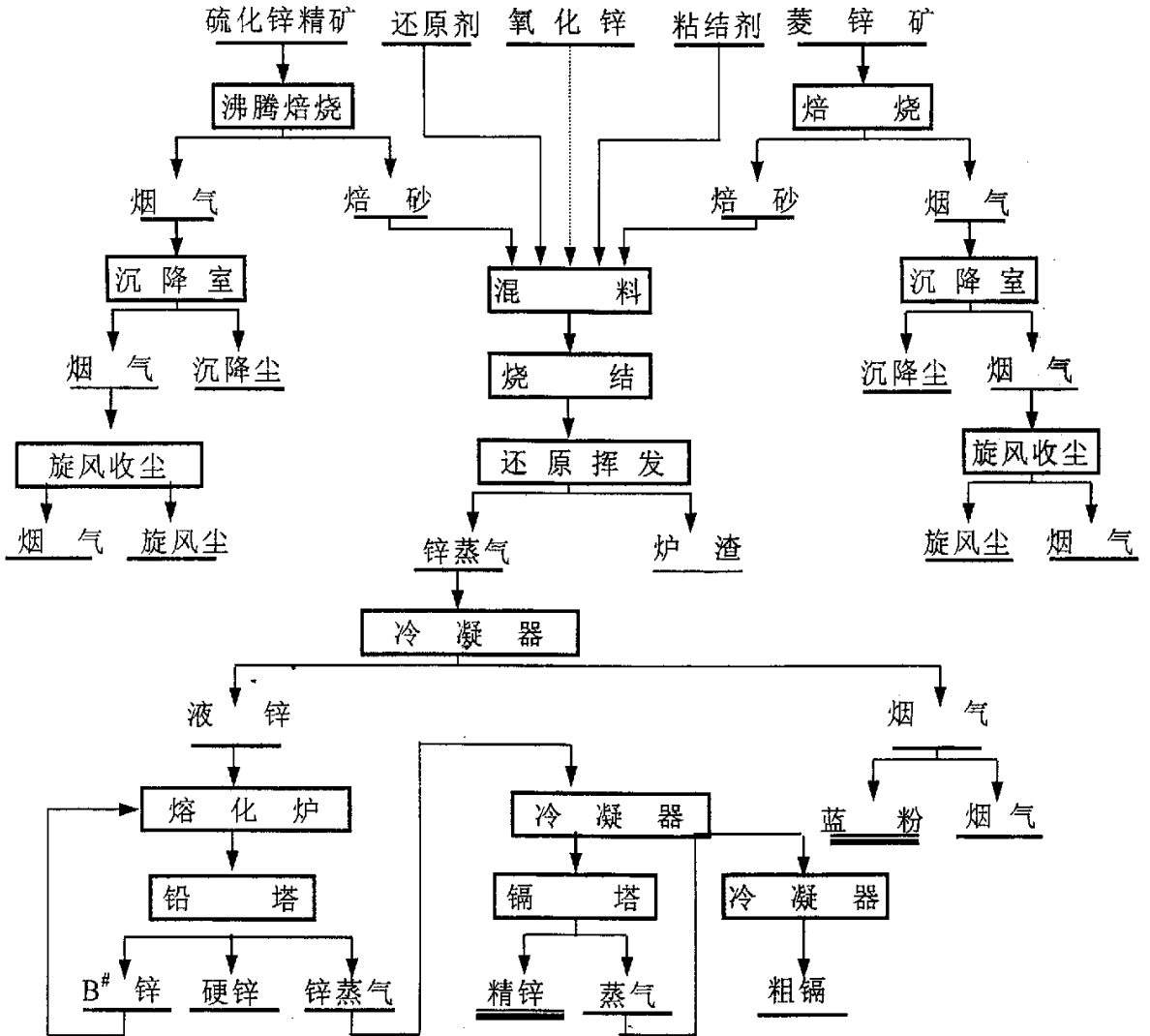


图 1.1 火法炼锌原则工艺流程

Fig.1.1 Technological flow chart of refining zinc by dry-metallurgy

锌的火法冶金由于使用还原剂和消耗大量的能源,由此产生大量的温室气体,在不同程度上对环境都有污染。其中平罐、竖罐、电热法炼锌几乎已经不被采用了,相对以上三种火法炼锌工艺,ISP法具有生产能力大,燃料消耗少,建设投资省,操作维护简单,原料适应性广,有色金属回收好等优点,因此,现有的火法炼锌厂大都采用ISP法。

### 1.2.2 湿法炼锌工艺

湿法炼锌是在1915年美国蒙大拿州由Anacond锌厂首先工业化应用,它能实现设备的大型化和消除火法冶金的某些缺陷,有利于环境保护,1960年后得到迅速发展和应用。湿法炼锌的流程如图1.2<sup>[10]</sup>。

湿法炼锌由焙烧、浸出、净化和电积四个工序组成。在60年代以前,湿法炼锌厂都是采用简单的浸出流程,一部分锌损失在浸出渣中,锌的直接回收率只有80%左右,因此需设置渣处理设备,以回收渣中的锌。自60年代末以来,高酸高温浸出法以及各种沉铁方法(黄钾铁矾法、针铁矿法和赤铁矿法等)投入工业生产以来,有效地解决了浸出渣的处理,整个流程锌的回收率最高可达98%。在焙烧、浸出和电积车间实现了设备的大型化、机械化和自动化,明显地减轻了劳动强度,提高了劳动生产率。湿法炼锌能综合回收十多种有价元素。对环境的影响小,可以产出高品位锌。目前世界锌总产量的80%以上是由湿法炼锌技术产出的。

湿法炼锌的能耗虽然略低于火法冶金,但仍然是高能耗的产业,很容易受到能源供给紧缺的影响。电能是湿法炼锌的主要能源,电费在成本中所占比重很高,在当今电能费用不断上升的情况下,电锌工业花大力气改善电能使用状况,降低电能消耗,无疑也是今后的一项经常任务。在过去一段时间里电积的发展主要是不断加大电极面积和电解槽,以及降低电流密度,其结果使电积过程在降低成本方面取得了很大效果。

### 1.2.3 其它炼锌方法<sup>[11~17]</sup>

**Sherritt法:** Sherritt法是加拿大Sherritt Inc.开发出来的一种锌冶金技术,该技术是硫化锌精矿直接加压氧化浸出,取代传统的火法焙烧氧化工艺,减少SO<sub>2</sub>环境污染的问题。

该技术于1981年在加拿大的科明科的Trial锌冶炼厂投入工业化,现有四家工厂采用该技术,其中加拿大的Flin.Flon电锌厂完全用该技术取代焙烧炉焙烧。我国目前还没有采用该技术进行锌冶金。

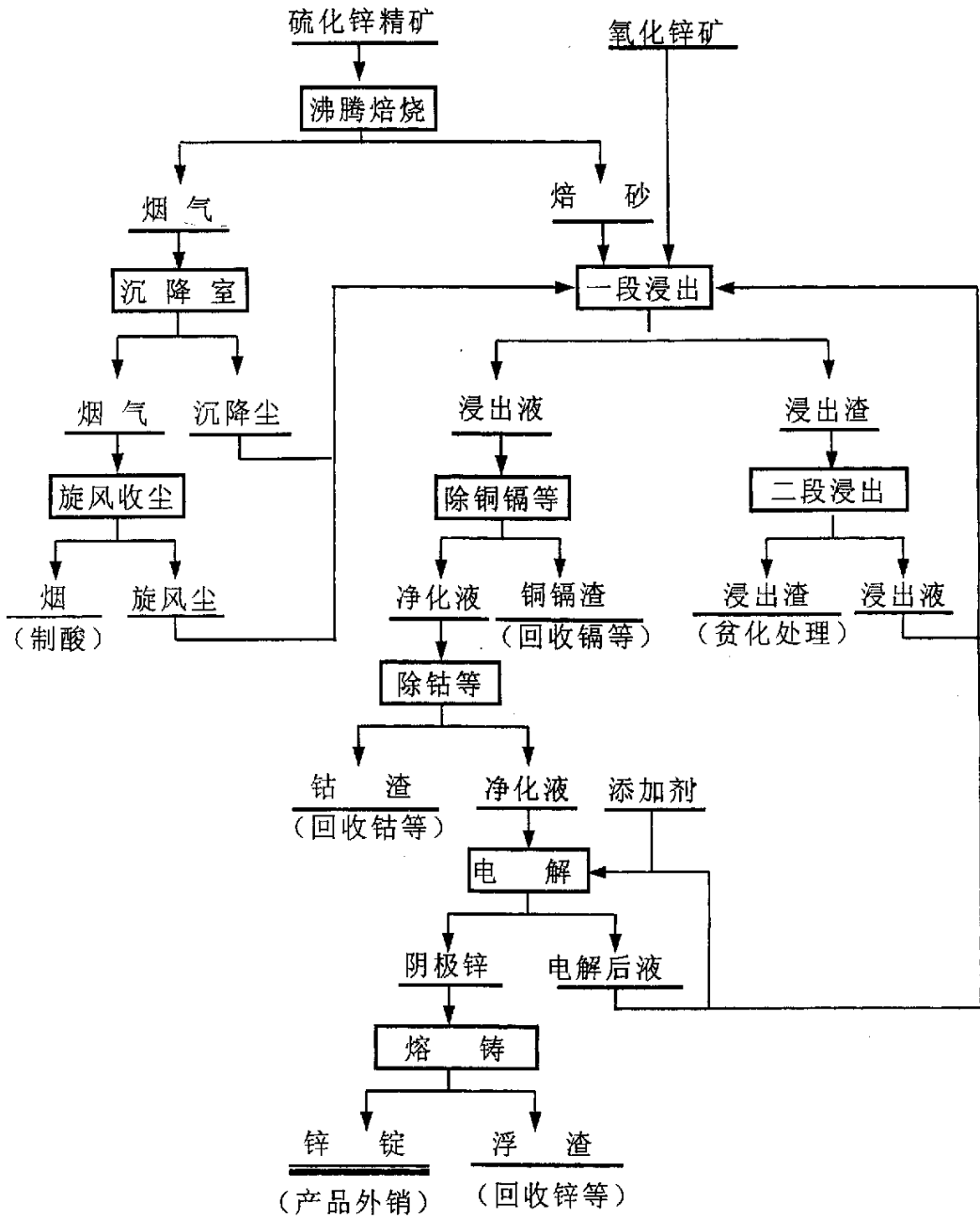


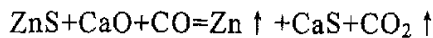
图 1.2 湿法炼锌工艺流程

Fig 1.2 Technological flow chart of refining zinc by hydro-metallurgy

**细菌冶金：**对于硫化锌矿，特别是低品位硫化锌矿，采用细菌冶金的方法进行氧化浸出，代替现有的湿法炼锌的焙烧和浸出过程。细菌氧化起源于19世纪60年代中叶巴黎的 Pasteur 研究院对细菌的研究，20世纪50年代，南非 Genmin 工艺研究所从 West Rand Consolidated 地下矿水泵出的废液中分离得到氧化铁硫杆菌后开始细菌氧化的研究。细菌氧化法是 Genmin 公司拥有的技术，该技术通过澳大利亚的 CRC BIOX 公司卖与 Harbour Lights 矿，从而该法也称 BIOX 法。BIOX 法或 Genmin 工艺中使用的细菌菌种为中温氧化铁硫杆菌。后来，英国皇家学院已在西澳大利亚分离出中温嗜热细菌作菌种，并于1988年在西澳大利亚成立 Bac Tech 公司，将该菌种应用到 Youanmi 矿氧化处理上，细菌氧化的温度为45~55℃。采用细菌氧化法工艺建成的厂还有巴西的 Sao Bento 和加纳的 Ashnti 等。

细菌氧化应用于低品位硫化锌矿是近年来的事，该技术还停留在实验室和扩大试验的研究中。

**固硫还原法：**湿法或火法炼锌过程中，对于以硫化物为原料的锌冶炼厂，首先进行氧化处理，这就会产生大量的硫酸，对于耗酸工业不发达的地区，大量硫酸如果不能销售出去（硫酸由于价值低，销售范围有限），必然影响锌冶金厂的生产。为此，日本的研究人员提出了固硫还原的方法，其原理是：



挥发的锌蒸气采用冷凝的方法回收，其类似于火法炼锌。该技术停留在实验室的研究中，未能进行工业化生产试验。

**悬浮电解法：**悬浮电解处理闪锌矿是澳大利亚 Detect 公司在20世纪80年代提出的一种锌冶金新方法，1977年 Detec 公司取得硫化铜精矿悬浮电解的专利权，P.K.Everret 公布黄铜矿一步制取铜、氧化铁和元素硫的方法。他们在实验中进行5L、100L、300L的单槽实验室研究，1980年他们在 PortKembla 的 The Electrolytic Refining and Smelting Company of Australia 进行9m<sup>3</sup>的扩大实验研究。此后又设计出15m<sup>3</sup>的悬浮电解槽，在其实验室和瑞典的 Boliden 公司进行相关的研究。1992年 Detect 冶金公司解散，P.K.Everret 放弃了悬浮电解的研究。

我国北京矿冶研究院在1978年开始进行悬浮电解的研究，1981年他们与北京有色设计研究总院和安徽琅琊山铜矿合作进行100L的悬浮电解扩大试验，1984年又与北京有色设计研究总院、北京冶炼厂合作建设年生产25吨铜粉的半工业试验研究装置并进行相关的试验研究。1991~1995年，北京矿冶研究总院建立1m<sup>3</sup>的悬浮电解试验研究装置，进行了黄铜矿、方铅矿、氧化锰矿、多金属硫化矿、

含金银铜铅矿、硫化铋精矿、铋中矿等的悬浮电解试验研究，于1997年将该技术在柿竹园冶炼厂投入工业化应用，此后，将该技术推广到云南、广东等地。北京矿冶研究总院也因此将悬浮电解法称为矿浆电解。

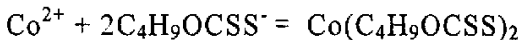
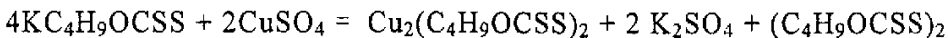
20世纪70年代末，中南工业大学也进行了方铅矿悬浮电解的研究，其悬浮电解槽用离子交换膜分为阳极区和阴极区，矿物加入阳极区并保持悬浮状态，阳极区矿物氧化溶出，阴极区的阴极上获得金属。昆明冶金研究院从1980年开始进行悬浮电解工艺的研究，对方铅矿、闪锌矿等的硫化矿物进行悬浮电解，结果表明，该技术不仅可行，而且具有较好的技术经济指标。

### 1.3 硫酸锌溶液除钴、镍方法

#### 1.3.1 硫酸锌溶液除钴方法<sup>[18~38]</sup>

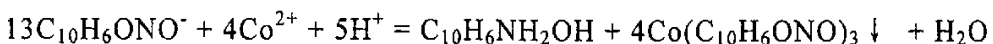
钴是湿法炼锌中最难除去的杂质之一，为了有效地将硫酸锌溶液中钴除掉，人们进行了大量的多方面的研究与试验，实践了许多除钴方法，具体介绍如下：

**黄药除钴法：**黄药是一种有机试剂，包括黄酸钾  $C_4H_9OCSSK$ ，黄酸钠  $C_4H_9OCSSNa$  等。黄药除钴的基本原理是：利用黄酸钾  $C_4H_9OCSSK$  或黄酸钠  $C_4H_9OCSSNa$  与溶液中的三价钴作用，生成不溶解的黄酸钴沉淀除去，由于钴在溶液中呈二价钴形式存在，为此应先用氧化剂将二价钴氧化成三价钴，然后再与黄药作用。常用的氧化剂有二价铜离子、三价铁离子，高锰酸钾等，在生产实践中，采用黄药除钴时，用  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  作氧化剂效果最好。黄药除钴的反应式如下：



实践证明，为了彻底净化除钴，黄药实际用量为理论量的15倍左右，温度控制在35~40℃之间，溶液的pH值不小于5.2，以5.2~5.4为宜，时间在15~45min。按照上述工艺条件可以将溶液中的钴脱除到很低浓度，但很难达到深度净化，且劳动条件恶劣，黄药价格昂贵，不能再生，故此方法应用较少。

**β萘酚和亚硝酸钠除钴法：**此法是用钴试剂（β萘酚和亚硝酸钠）沉淀溶液中的钴。主要化学反应为：

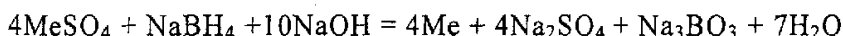


这种净化方法是将被净化的溶液打入净化槽中，加入碱性β萘酚，然后加入氢氧

化钠和亚硝酸，或者加入预先准备好的钠盐溶液，搅拌 10 min 后，再加入废电解液使溶液的酸度达到 0.5g/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为止，再继续搅拌 60 min，净化过程便告结束。

β 萘酚除钴效果较好，能获得质量较高的净化液，但试剂昂贵，还需要用活性炭吸附残余试剂。故采用此法除钴，除日本、加拿大、意大利、印度等国家少数工厂已用于工业实践外，我国尚无一家工厂用于生产。

**四氢硼酸钠还原净化除钴：**水溶液中 NaBH<sub>4</sub> 的稳定性随 pH 降低及温度升高而降低。其还原溶液中镍、铜、钴、镉、铋、铁等金属离子的反应为：

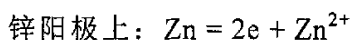
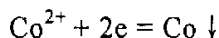
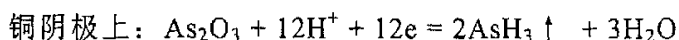


为了使 NaBH<sub>4</sub> 的稳定和 pH 值在净化过程中保持不变，应在常温下配制含有一定量 NaOH 和 NaBH<sub>4</sub> 的溶液作还原剂。且为了保证还原剂能充分利用，NaBH<sub>4</sub> 碱液应不断均匀地加入溶液中，加入完毕后稍加搅拌即可结束过程。温度过高和 pH 值过低均可导致已经析出的金属反溶而影响净化结果，而且会增加 NaBH<sub>4</sub> 的热分解及与游离酸的作用，从而增加还原剂的消耗。为了使还原产物聚团和表面钝化，应在实验过程中加入表面活性剂。

还原法能深度净化除钴以及其他比锌电位更高的杂质，工艺简便，在较低温度下即能迅速进行还原反应，作业时间仅仅 10min，还原沉淀中钴含量高，较易处理。虽然四氢硼酸钠价格较高，但沉淀 1 吨杂质仅消耗 0.15 吨 NaBH<sub>4</sub>，因此与置换法相比在经济上也是有利的。

**锌粉置换除钴：**从热力学角度可知，用锌粉置换除钴是可行的，且能除至很低的程度。但实践中单纯用锌粉置换除钴却很困难，这是由于钴、镍、铁等过渡族元素，它们在析出时具有很大的超电压，使钴的析出电位变的更负，与金属锌的析出电位相差变小。但随温度的提高，超电压随之降低。为了有效地净化除钴，必须在较高温度下，加锌粉的同时添加某些降低钴超电压的较正电性金属，如铜、铋、砷或其盐类。

(1) **砷盐净化法：**砷盐净化法基于有 Cu<sup>2+</sup> 存在及 80~90℃ 的条件下，加锌粉及 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（或砷酸钠），并在搅拌的情况下，使钴沉淀析出。由于铜的电位较正，很容易被锌粉所置换，并附着在锌粒表面，与锌形成微电池的两极，并发生两极反应如下：



置换出来的钴还能与铜、砷形成互化物  $\text{CoAs}$ 、 $\text{CoAs}_2$  或  $\text{Cu}_3\text{As}$  等，这些化合物电位较正，促使钴有效地沉淀析出。

砷盐净化法过程温度高（ $80\sim 90^\circ\text{C}$ ）、产生  $\text{AsH}_3$  毒气、锌粉耗量大（ $50\sim 70$  千克/吨锌）、钴易反溶降低除钴效率等，故许多工厂采用铈盐或铅铈合金锌粉代替砷盐净液。

(2) 铈盐净化法：铈盐净化除钴的原理及技术与砷盐净化除钴类似。其特点是，置换过程中产生的  $\text{SbH}_3$  很容易分解，避免了有毒气体；铈的活性较大，可不加或少加硫酸铜；铈活性剂可用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、铈粉及酒石酸铈钾、铈酸钠等盐化合物。

国外大多数工厂采用逆铈净化工艺，即第一段在低温（ $55^\circ\text{C}$ ）加锌粉除铜、镉，第二段在较高温度（ $85^\circ\text{C}$ ）下，加锌粉及铈活性剂除钴及其它微量杂质。为了保证镉的合格，一些工厂再加第三段低温除镉。我国一些工厂则采用第一段高温除钴、铜及第二段低温除镉的两段正铈净液流程。铈盐法与砷盐法除钴一样产生副反应，就是钴发生反溶而降低除钴效率，一般除钴效率  $\leq 95\%$ 。这是由于与锌粉结合的砷或铈脱离了锌粉或锌粉耗尽时，钴便与铜或铈形成新的微电池，钴则作为微电池的阳极而溶解入液。所以一些工厂在净化末期还要补加一至二次锌粉，以保证有足够的锌粉与置换出来的金属结合，使溶液中的钴达到要求程度，但会增加溶液中铈浓度。

(3) 合金锌粉净化法：采用锌-铈、锌-铅、锌-铅-铈合金锌粉代替纯锌粉，具有较好的除钴效果，合金锌粉含铈、铅都不高，一般  $\text{Sb} < 2\%$ ， $\text{Pb} < 3\%$ 。当把含  $\text{Sb}$ - $\text{Pb}$  的合金锌粉加入中性硫酸锌溶液时，因铈对钴有很大的亲和力，颗粒中的铈与锌形成局部微电池，其中铈起阳极作用，锌溶解入液，钴则沉积在铈的周围。合金锌粉中铈的存在可改变钴的析出电位而变正，并抑制氢的放电析出，铅的存在则可防止钴的反溶，因为铅在硫酸锌溶液中不溶解，电化学是稳定的，当大部分锌溶解完后，铅还包围一些铈与钴，使其不与溶液接触，从而防止局部铈-钴微电池的形成，钴不会反溶，使除钴效率达  $99\%$ 。

日本会津厂采用一种  $\text{Sb}$ - $\text{Pb}$  合金锌粉，其中含  $\text{Sb}$   $0.02\%\sim 0.05\%$ ， $\text{Pb}$   $0.05\%\sim 1.0\%$ 。我国一些工厂采用电炉合金锌粉，是用富氧化锌矿石或锌焙砂或锌烟尘在电炉内还原挥发、冷凝而制得的一种多元素组成的蒸馏合金锌粉，粒度极细，约  $89.4\%$  通过 340 目。实践证明，它能有效地除去溶液中的钴、铜、镉、砷、铈、锗等有害杂质，达到溶液的深度净化，可降低锌粉的消耗，并保证安全生产。

氧化沉淀法：氧化沉淀除钴是采用氧化剂将溶液中的二价钴离子氧化成三价钴沉淀出来。加拿大 Hodson Bay 矿业公司的 George Owusu 采用 Caro'acid (将过氧化氢与浓硫酸相混合)氧化处理含钴的硫酸锌溶液,可以有效除钴。但 Caro'acid 国内没有生产。洪涛研究了采用过硫酸钠做氧化剂沉淀硫酸锌溶液中的钴,可以有效除钴。

### 1.3.2 硫酸锌溶液除镍方法

硫酸盐除镍的方法主要有铈盐净化法、砷盐净化法、合金锌粉净化法、四氢硼酸钠还原净化法等,其净化原理与净化除钴的原理基本相同,在此不再赘述。

## 1.4 国内外处理钴镍渣现状

李林波,洪涛等研究了从湿法炼锌除钴渣的浸出液中分离钴<sup>[39]</sup>。试验所用的钴渣为产自陕西某地的铈盐除钴渣,其主要成分为(%): 锌 60.01, 钴 0.31, 铁、铜、镉微量。实验从理论上分析了用氧化剂将湿法炼锌除钴渣浸出溶液中的 Co(II)氧化成 Co(III),使钴以  $\text{Co}(\text{OH})_3$  的形式沉淀出的可能性,考察了温度、pH 值、凝聚剂对钴氧化沉淀的影响,初步确定出溶液中钴氧化沉淀的较优条件,并对沉淀的颗粒进行了 X—射线衍射分析,拍摄了颗粒的 SEM 照片,最终确定采用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  做氧化剂沉钴效果很好。

蓝德均,张旭等研究了锌湿法冶炼厂产出的高钴渣处理方法<sup>[40]</sup>。钴渣主要化学成分为(%): (1) Zn36.10, Co0.56, (2) Zn36.54, Co0.6, Ni0.28, Cu1.59, Cd7.07, (3) Zn36.10, Co0.56, Ni1.08, Cu0.78, Cd9.94。回收的方法为高钴渣酸性浸出,中性浸出,锌粉置换除镉,沉钴剂沉钴,锌粉置换除镍。

郭天立等研究了利用  $\beta$ -萘酚回收铈盐净化钴渣<sup>[41]</sup>。回收方法为钴渣浸出, $\beta$ -萘酚沉钴,含锌溶液返回锌湿法冶金系统,渣烧得富钴渣。实验室实验锌钴的分离效率能达到 98%。

宁模功等人对西北铅锌厂锌系统湿法冶炼工艺产出的钴渣进行了研究<sup>[42]</sup>。钴渣主要化学成分为(%): Zn(48.98~61.66), Co(0.0099~0.16), Ni(0.0032~0.063), Cu(0.088~0.75), Cd(2.84~5.15), Pb(0.63~1.584), Fe(0.025~0.17)。回收的方法为将浆化后的钴渣用硫酸浸出,控制条件将其它杂质留在渣中,锌浸出率大于 90%,钴浸出率小于等于 10%,浸出液返回主流程。

卢国俭等人同样对西北铅锌厂的钴渣进行了研究<sup>[43]</sup>。钴渣主要化学成分为



(%): Zn33.82, Co0.83, Cu1.37, Cd6.23, Pb5.64, Fe1.62。回收的工艺流程为: 钴渣经二段逆流浸出后, 浸出液进行空气氧化除铁, 除铁液用次氯酸钠沉钴, 除钴液沉镉。此法钴的回收率可达 97%。

赵廷凯等人提出了氨—硫酸铵体系处理湿法炼锌净化钴渣的新工艺<sup>[44]</sup>。该工艺首先用氨水溶液浸出烘烤后的钴渣, 再用锌粉对浸出液净化除杂并进行锌与镉、钴、铜及铜与钴的分离。在最佳技术条件下, 金属浸出率(质量分数)分别为(%): Zn91.18, Co89.35, Cu96.98, Cd99.38; 净化所得的富钴渣含 Co3.79%, 富集比达 8.4, 从这种钴渣中可直接提取钴或钴盐, 而净化液可直接制取活性锌粉。氨—硫酸铵法具有原料适应性强, 设备防腐要求低, 能常温操作, 能耗低等优点。

Yang Wang 等人研究了从萘酚除钴渣中分离和回收钴<sup>[45]</sup>。该实验主要工序有: 硫酸洗涤残渣; 焙烧和浸出; 通过选择性分离沉淀铁、锰; 用 201×7 强碱性阴离子交换树脂去除锌、镉、铜; P507 溶剂萃取分离钴和镍; 以草酸盐形式沉钴, 并煅烧成氧化钴。此法钴的回收率约为 93.5%。

雷霆等人研究了低品位钴铁生产氧化钴的浸出净化方法<sup>[46]</sup>。所处理的钴渣成分为(%): Co4.48, Cu13.65, Fe62.15, Ni0.095, Mn0.02, Zn0.027, As0.97, Sb3.58。提出了采用硝硫酸法, 在一定液固比下溶解浸出钴铁。比较了两种净化方法并选择用溶解液蒸发浓缩、煅烧水溶一次除铁、滤波中和法二次除铁、一次除铜净化方法除杂。同时将确定的浸出净化方法应用于 50kg 级扩大试验, 取得了较好的技术指标。所确定的浸出和净化除杂方法及给出的工艺条件, 大大缩短了浸出时间, 简化了工艺流程和设备, 使低品位钴铁中大量的铁转化为氧化铁红而回收、铜也以铜精矿形式回收, 达到了综合利用的目的。

王开毅, 蔡春林等对钴渣进行了氨浸工艺的研究<sup>[47]</sup>。在钴渣氨浸过程中, 用亚硫酸钠将钴渣中三价钴还原成二价钴, 可较大程度提高钴的浸出率。实验中在氨水浓度为 1.4%, 硫酸铵浓度为 160g/L, 液固比为 8: 1 条件下, 浸出液与钴渣在 70℃ 下反应 30min, 然后加入二倍钴量(摩尔比)的还原剂亚硫酸钠于 50℃ 下浸出 5h, 钴的浸出率达到 97.46%, 镍的浸出率达到 95%。

王玉棉, 侯新刚等对湿法炼锌净化渣处理工艺进行了研究<sup>[48]</sup>。针对湿法炼锌工厂逆梯净化工序产生钴渣的特性, 研究了在常温下, 采用稀硫酸选择性地浸出锌, 而将钴抑制在滤渣中, 从而实现锌、钴分离的净化渣处理工艺。

蒋金龙, 汪模辉等对一种含钴废矿渣进行了生物浸出初步研究<sup>[49]</sup>。所处理的钴渣成分为(%): Co0.32, Cu1.06, Fe30.05, Ni0.065, As0.16, Sb3.58。采用

氧化亚铁硫杆菌浸出该矿物, 结果发现采用细菌浸出比不采用细菌浸出效果要好, 研究还发现金属离子对浸出有催化作用, 在银离子存在下, Cu 最大浸出率为 99.99%, Co 最大浸出率为 31.79%。

## 1.5 本课题研究内容和意义

### 1.5.1 研究目的

湿法炼锌和其它冶金工业一样, 在技术开发上其目标主要着重在优质、高产、低消耗等方面, 以便给企业创造更大的经济效益。但当今世界环境保护已成为人们最关心的话题, 人类必须保护好自己的生存空间, 显然, 仅技术目标是远远不够的。减少生产过程中的三废排放并对其有效治理, 使环境免受三废的危害, 已提到工业发展的重要日程。

尽管人们在不断寻求更新更环保的炼锌方法, 但就目前而言, 湿法炼锌在中国甚至世界锌冶炼上仍占主导地位, 因此, 钴镍渣作为湿法炼锌的产物, 必然将源源不断地产生。如果堆弃, 一方面将污染环境, 另一方面渣中的有价金属不能得到有效回收。而冶金工业所面临的现状是资源逐渐匮乏, 品位不断降低, 环境要求不断提高。基于这些原因, 对钴镍渣进行进一步回收处理便成为一件极为有意义的事情。

### 1.5.2 研究的基本思路

本课题研究的基本思路是先用合金锌粉将溶液中最容易脱除的镉还原出去, 再对钴镍进行分别开路处理, 对除镉后液先采用氧化沉淀的方法将钴脱除, 再采用合金锌粉加添加剂的方法脱除镍, 最后, 将净化后的溶液返回到湿法炼锌系统以回收锌。

### 1.5.3 研究的主要内容

- (1) 选用硫酸对钴镍渣进行浸出, 通过对温度、时间、硫酸用量等条件的考察, 选择最佳浸出条件尽可能将锌、镉、钴、镍等元素转入溶液中。
- (2) 选用合金锌粉做还原剂, 在较低温度下将溶液中的镉离子置换脱除。通过对锌粉用量的考察选择最佳置换条件除镉。
- (3) 选用过硫酸钠做氧化剂, 通过对温度、时间、硫酸用量等条件的考察, 选择最佳氧化条件将溶液中的钴氧化沉淀脱除。

- (4) 选用合金锌粉做还原剂，并添加铈粉、硫酸铜作为添加剂，通过对温度、时间、锌粉用量等条件的考察，将溶液中的镍离子置换脱除。

## 第二章 热力学分析

电位-pH图是电化学平衡图,由比利时学者 Pourbaix 首先提出,故又叫 Pourbaix 图<sup>[50]</sup>。它在指定的温度、压力下,反映了水溶液中基本反应的电位与 pH 值、离子活度的函数关系。从电位-pH图上不仅可以看出各种反应的平衡条件和各组分的稳定范围,还可以判断条件变化时平衡移动的方向和限度。为了确定本实验原料钴镍渣浸出及净化条件,本章分别就标准状态下 Me-H<sub>2</sub>O(Me: Zn, Fe, Mn, Co, Ni)系、Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图和氧化剂电位比较图作了热力学分析。

### 2.1 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-1。

表 2-1 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-1 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the zinc-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Zn	0
	+2	ZnO <sup>a</sup>	-76936
	+2	ZnO <sup>b</sup>	-76876
	+2	ZnO <sup>c</sup>	-76623
	+2	ZnO <sup>d</sup>	-76445
	+2	ZnO <sup>e</sup>	-75687
	+2	ZnO <sup>f</sup>	-75246
	+2	ZnO <sup>g</sup>	-75164
溶解物质	+2	Zn <sup>2+</sup>	-35184
	+2	ZnOH <sup>+</sup>	-78700
	+2	HZnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-110900
	+2	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-93030

注: a: 正交晶系, 对应  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>。b: 非活泼白色氧化物。c: 白色, 对应  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>。d: 白色, 正交晶系, 对应  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>。e: 活泼的白色氧化物。f: 白色, 六方晶系, 对应  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub>。g: 白色非规则型。

绘制 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-2。

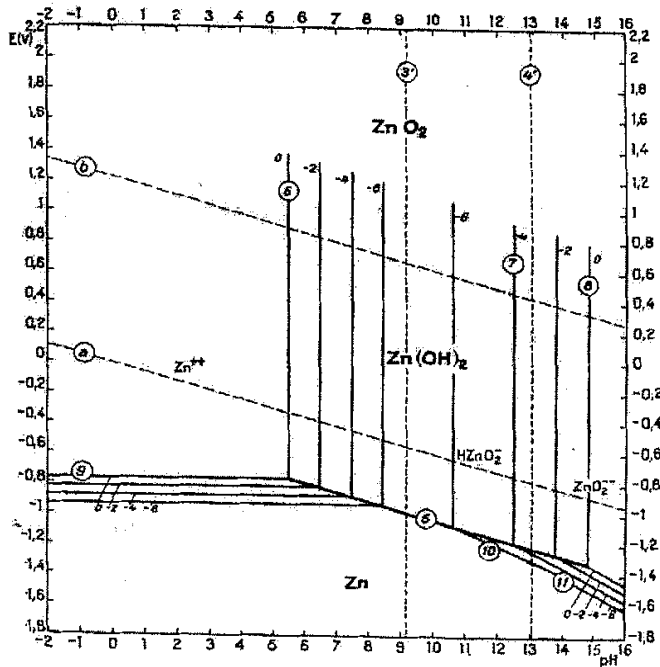
表 2-2 Zn-H<sub>2</sub>O 系的反应式及平衡方程式 (T=298K)

Table 2-2 The reaction and equilibrium formulae of potential equilibrium diagram for the zinc-water system (T=298K)

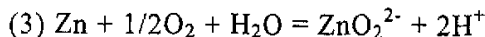
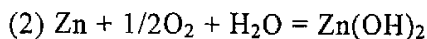
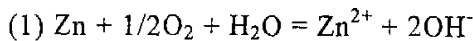
编号	反应式	平衡方程式
1	$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	$\log(ZnOH^+)/ (Zn^{2+}) = -9.67 + pH$
2	$ZnOH^+ + H_2O = HZnO_2^- + 2H^+$	$\log(HZnO_2^-)/ (ZnOH^+) = -17.97 + 2pH$
3	$Zn^{2+} + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+$	$\log(HZnO_2^-)/ (Zn^{2+}) = -27.63 + 3pH$
4	$HZnO_2^- = ZnO_2^{2-} + H^+$	$\log(ZnO_2^{2-})/ (HZnO_2^-) = -13.11 + pH$
1'	$Zn^{2+}/ZnOH^+$	$pH = 9.67$
2'	$ZnOH^+/HZnO_2^-$	$pH = 8.08$
3'	$Zn^{2+}/HZnO_2^-$	$pH = 9.21$
4'	$HZnO_2^-/ZnO_2^{2-}$	$pH = 13.11$
5	$Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e$	$E_0 = -0.439 - 0.0391pH$
6	$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$	$\log(Zn^{2+}) = 10.96 - 2pH$
7	$ZnO + H_2O = HZnO_2^- + H^+$	$\log(HZnO_2^-) = -16.68 + pH$
8	$ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$	$\log(ZnO_2^{2-}) = -29.78 + 2pH$
9	$Zn = Zn^{2+} + 2e$	$E_0 = -0.763 + 0.02951 \log(Zn^{2+})$
10	$Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e$	$E_0 = 0.054 - 0.0886pH + 0.02951 \log(HZnO_2^-)$
11	$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$E_0 = 0.441 - 0.1182pH + 0.02951 \log(ZnO_2^{2-})$
a	$2H^+ + 2e = H_2$	$P(H_2) = 101KPa$
b	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	$P(O_2) = 101KPa$

根据表 2-2 的数据绘制出 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.1)。

由图 2.1 可知: Zn 的稳定区域在图的下方, 由线 (5), (9), (10), (11) 及横纵坐标围成, 且随 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随 pH 值增大, Zn 氧化电位减小。从图中还可以发现, Zn 稳定区域的电位较负, 且当 Zn<sup>2+</sup> 离子的活度为 1 时, Zn<sup>2+</sup> / Zn 的电极电位为 -0.763V。如果把 Me-H<sub>2</sub>O (Me: Cd, Co, Ni, Fe) 系 E-pH 图迭加于 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图上就可以看出, 在酸性环境中锌可以把镉、钴、镍、铁置换出来, 而且用锌作还原剂, 使锌以锌离子形态进入溶液, 不会增加溶液杂质负担。

图 2.1 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)(图中 Zn(OH)<sub>2</sub> 为 ε - Zn(OH)<sub>2</sub>)Fig. 2.1 Potential-pH equilibrium diagram for  
the zinc-water system (T=298K)(Established by considering ε - Zn(OH)<sub>2</sub>)

当有氧存在时, 锌在任何 pH 值的水溶液中都变的不稳定, 亦即从热力学角度来说, 锌在整个 pH 值范围内都能被氧化, 因为氧电极电位线 (b) 在锌的电极电位线 (9) 的上面。而且在有氧时, 分别在不同的 pH 值下得到如下各反应所示的不同的氧化产物:



从图中可以看出: 当锌离子活度为 1 时, 在 pH 为 5.5~15 的范围内, 从热力学看来有利于锌氧化生成不溶性的 Zn(OH)<sub>2</sub>, 而在低于或高于此范围的 pH 下, 则可分别生成可溶性的 Zn<sup>2+</sup>及 ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>离子。由此可以看出, 当用锌粉置换净化浸出液时, 显然在有氧条件下, 一部分锌粉会被氧所氧化, 从而降低锌粉的有效性。

Zn<sup>2+</sup>的稳定区域在图的左上方, 由线 (9), (6) 和纵坐标围成, 由图可知用

酸浸法浸  $Zn(OH)_2$ ，必须把溶液的 pH 值控制在约 5.5 以下，同样在溶液净化除杂过程中，为了避免锌离子水解沉淀，溶液的 pH 值也必须控制在约 5.5 以下。

在图的中部是  $Zn(OH)_2$  的稳定区域，在图的最右方是锌的各种阴离子稳定区，主要有  $HZnO_2^-$  和  $ZnO_2^{2-}$ 。

## 2.2 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-3。

表 2-3 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-3 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the cadmium-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Cd	0
	+2	CdO <sup>a</sup>	56440
	+2	CdO <sup>b</sup>	-55680
溶解物质	+2	CdO <sup>c</sup>	-53790
	+2	Cd <sup>2+</sup>	-18580
	+2	HCdO <sup>-</sup>	-86500
气体物质	-1	ZnH	55730

注：a:白色，菱形，对应非活泼 Cd(OH)<sub>2</sub>。b:白色，对应活泼 Cd(OH)<sub>2</sub>。c:棕色，立方晶系。

绘制 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-4。

表 2-4 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式 (T=298K)

Table 2-4 The reaction and equilibrium formulae of the potential-pH equilibrium diagram for the cadmium-water system (T=298K)

编号	反应式	平衡方程式
1	$Cd^{2+} + 2H_2O = HCdO_2^- + 3H^+$	$\log(HCdO_2^-)/(Cd^{2+}) = -33.34 + 3pH$
2	$Cd + H_2O = CdO + 2H^+ + 2e$	$E_0 = 0.005 - 0.0591pH$
3	$Cd^{2+} + H_2O = CdO + 2H^+$	$\log(Cd^{2+}) = 13.81 - 2pH$
4	$CdO + H_2O = HCdO_2^- + H^+$	$\log(HCdO_2^-) = -19.54 + pH$
1	$Cd^{2+}/HCdO_2^-$	$pH = 11.11$

5	$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.403 + 0.0295 \log(\text{Cd}^{2+})$
6	$\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCdO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.583 - 0.0886\text{pH} + 0.0295 \log(\text{HCdO}_2^-)$
7	$\text{CdH} = \text{Cd} + \text{H}^+ + \text{e}$	$E_0 = -2.447 - 0.0591\text{pH} - 0.0591 \log P_{\text{CdH}}$
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$P(\text{H}_2) = 101\text{KPa}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$P(\text{O}_2) = 101\text{KPa}$

根据表 2-4 的数据绘制出 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.2)。

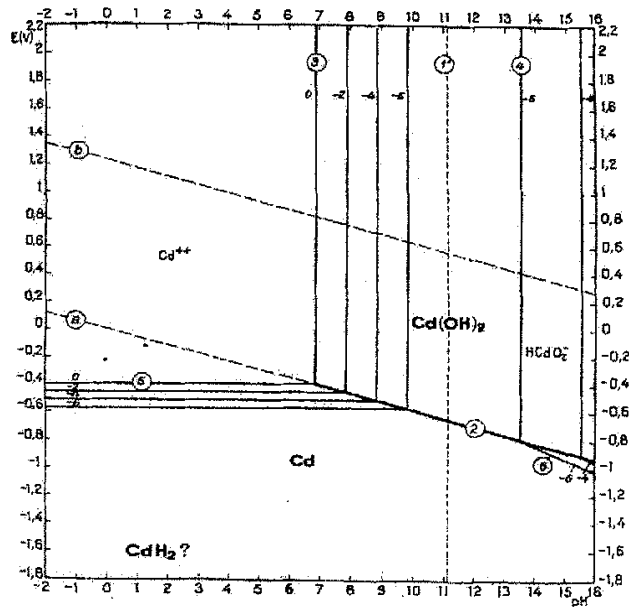


图 2.2 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

(图中 Cd(OH)<sub>2</sub> 为非活泼 Cd(OH)<sub>2</sub>)

Fig. 2.2 Potential-pH equilibrium diagram for the cadmium-water system (T=298K)

(Considered the "inactive" Cd(OH)<sub>2</sub>)

由图 2.2 可知: Cd 的稳定区域由线 (5), (2), (6) 及横纵坐标围成. 如前面分析 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图所言, 如果把 Zn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图迭加在 Cd-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图上, 不难发现, Cd<sup>2+</sup>/Cd 的电极电位相对于 Zn<sup>2+</sup>/Zn 的电极电位较正, 所以从理论上讲 Zn 可以将 Cd<sup>2+</sup>还原成 Cd.



图中  $\text{Cd}^{2+}$  的稳定区域跨 pH 范围较大, 大约在  $\text{pH} \leq 6.7$ , 电位条件满足的情况下,  $\text{Cd}^{2+}$  都是稳定存在的。与  $\text{Zn-H}_2\text{O}$  系 E-pH 图相比较发现, 当酸浸时, 在把  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  转化成  $\text{Zn}^{2+}$  进入溶液的 pH 下  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  一定能转化成  $\text{Cd}^{2+}$  进入溶液。

在图的最右方存在着 Cd 的阴离子形态  $\text{HCdO}_2^-$ , 说明用碱浸可以把  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  转入溶液。在图的最下方可能存在  $\text{CdH}_2$ 。

### 2.3 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-5。

表 2-5 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-5 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the manganese-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Mn	0
	+2	$\text{MnO}^a$	-90210
	+2	$\text{MnO}^b$	-86800
	+2,67	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	-306000
	+3	$\text{Mn}_2\text{O}_3^c$	-212300
	+3	$\text{Mn}_2\text{O}_3^d$	-191930
	+4	$\text{MnO}_2^e$	-111100
	溶解物质	+2	$\text{Mn}^{2+}$
+2		$\text{HmnO}_2^-$	-120900
+3		$\text{Mn}^{3+}$	-19600
+6		$\text{MnO}_4^{2-}$	-120400
+7		$\text{MnO}_4^-$	-107400

注: a:亮粉色, 菱形, 对应  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。 b:绿色, 立方形, 对应二价锰的氧化物。 c:黑色, 立方形, 对应锰的氧化物。 d:棕黑色, 单斜晶型, 对应  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 。 e:  $\beta\text{-MnO}_2$

绘制 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-6。

表 2-6 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式 (T=298K)

Table 2-6 The reaction and equilibrium formulae of potential-pH equilibrium diagram for the manganese-water system (T=298K)

编号	反应式	平衡方程式
1	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HMnO}_2^- + 3\text{H}^+$	$\log(\text{HMnO}_2^-)/(\text{Mn}^{2+}) = -34.39 + 3\text{pH}$
2	$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + \text{e}$	$E_0 = 1.509 + 0.0591 \log(\text{Mn}^{3+})/(\text{Mn}^{2+})$
3	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E_0 = 1.742 - 0.1182\text{pH} + 0.0148 \log(\text{MnO}_4^{2-})/(\text{Mn}^{2+})$
4	$\text{HMnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E_0 = 1.234 - 0.0734\text{pH} + 0.0148 \log(\text{MnO}_4^{2-})/(\text{HMnO}_2^-)$
5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$	$E_0 = 1.507 - 0.0945\text{pH} + 0.0148 \log(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{2+})$
6	$\text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E_0 = 1.506 - 0.1182\text{pH} + 0.0148 \log(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{3+})$
7	$\text{MnO}_4^{2-} = \text{MnO}_4^- + \text{e}$	$E_0 = 0.564 + 0.0591 \log(\text{MnO}_4^-)/(\text{MnO}_4^{2-})$
1'	$\text{Mn}^{2+}/\text{HMnO}_2^-$	$\text{pH} = 11.46$
2'	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	$E_0 = 1.509$
3'	$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.742 - 0.1182 \text{pH}$
4'	$\text{HMnO}_2^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.234 - 0.0738 \text{pH}$
5'	$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$	$E_0 = 1.507 - 0.0945\text{pH}$
6'	$\text{Mn}^{3+}/\text{MnO}_4^-$	$E_0 = 1.506 - 0.1182 \text{pH}$
7'	$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-$	$E_0 = 0.564$
8	$\text{Mn} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = -0.727 - 0.0591 \text{pH}$
9	$3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.462 - 0.0591 \text{pH}$
10	$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.689 - 0.0591 \text{pH}$
11	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.014 - 0.0591 \text{pH}$
12	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO} + 2\text{H}^+$	$\log(\text{Mn}^{2+}) = 15.31 - 2 \text{pH}$
13	$\text{MnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HMnO}_2^- + \text{H}^+$	$\log(\text{HMnO}_2^-) = 15.31 - 2 \text{pH}$
14	$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$	$E_0 = -1.179 + 0.0295 \log(\text{Mn}^{2+})$
15	$\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HMnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = -0.163 - 0.0886\text{pH} + 0.02951 \log(\text{HMnO}_2^-)$
16	$3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.824 - 0.2364\text{pH} + 0.0886 \log(\text{Mn}^{2+})$
17	$3\text{HMnO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = 1.228 - 0.0295\text{pH} + 0.0886 \log(\text{HMnO}_2^-)$
18	$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.443 - 0.1773\text{pH} - 0.0591 \log(\text{Mn}^{2+})$
19	$2\text{HMnO}_2^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.590 - 0.0591 \log(\text{HMnO}_2^-)$

编号	反应式	平衡方程式
20	$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$	$E_0 = 1.228 - 0.1182pH - 0.02951 \log(Mn^{2+})$
21	$Mn^{3+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + e$	$E_0 = 0.948 - 0.2364pH - 0.05911 \log(Mn^{3+})$
22	$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$E_0 = 2.257 - 0.1182pH + 0.02951 \log(MnO_4^{2-})$
23	$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e$	$E_0 = 1.692 - 0.0788pH + 0.01971 \log(MnO_4^-)$
a	$2H^+ + 2e = H_2$	$P(H_2) = 101KPa$
b	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	$P(O_2) = 101KPa$

根据表 2-6 的数据绘制出 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.3)。

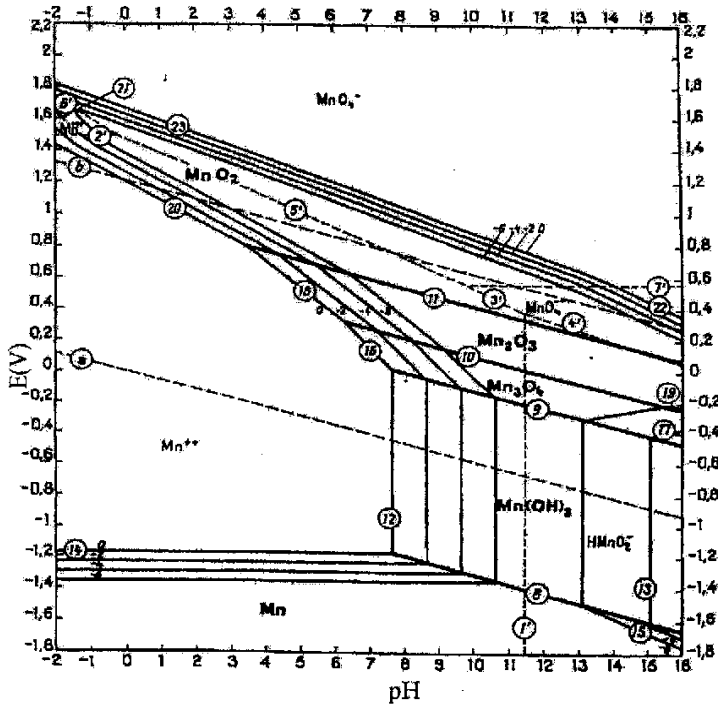


图 2.3 Mn-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

(图中 MnO<sub>2</sub> 为 β - MnO<sub>2</sub>)

Fig. 2.3 Potential-pH equilibrium diagram for the

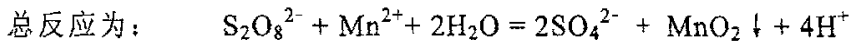
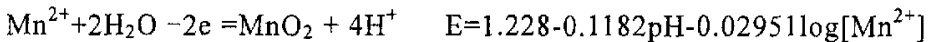
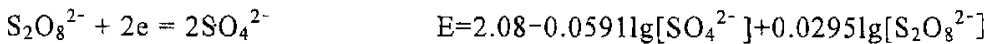
manganese-water system (T=298K)

[Considering β - MnO<sub>2</sub> (pyrolusite)]

由图 2.3 可知: Mn 的稳定区域由线 (14), (8), (15) 及横纵坐标围成, 且随 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随 pH 值增大, Mn 氧化电位减小。从线 (14) 可以看出, 当  $Mn^{2+}$  离子活度为 1 时,  $Mn^{2+} / Mn$  的电极电位约为 -1.2V, 相对于  $Zn^{2+} / Zn$  的电位更负, 所以用锌粉置换净化溶液时,  $Mn^{2+}$  不会被置换出来。

$Mn^{2+}$  的稳定区域由线 (12), (14), (16), (18), (20) 及纵坐标围成, 且随溶液 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随溶液 pH 值增大,  $Mn^{2+}$  的水解电位减小。

$MnO_2$  的稳定区域由线 (11), (20), (21), (22), (23) 围成, 跨 pH 值范围较大, 而  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  及  $Mn(OH)_2$  相对于  $MnO_2$  而言, 稳定区域跨 pH 值范围较小。从图中可以看出, 当用酸浸时, 只要  $pH < 7.7$ ,  $Mn(OH)_2$  一定可以溶解, 而  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  及  $MnO_2$  的溶解还要受电位的影响, 当  $pH=1$  时, 只要溶液的电位不高于 1 V,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  和  $MnO_2$  就会溶解进入溶液。另外, 由图中  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn(OH)_2$  及  $MnO_2$  的存在区域不难发现, 只要氧化剂电位足够大, 即  $E > 1.4V$ , 就可以将  $Mn^{2+}$  氧化。本实验根据氧化剂电位比较分析, 选用了  $Na_2S_2O_8$  作氧化剂, 其氧化还原电位约为 2.08V。采用  $Na_2S_2O_8$  将  $MnO_2$  氧化成  $Mn^{2+}$  的半电池反应为:



## 2.4 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-7。

表 2-7 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-7 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the iron-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Fe	0
	+2	FeO	-58880
	+2.67	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-242400
	+3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-177100
物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
溶解物质	+2	$\text{Fe}^{2+}$	-20300
	+2	$\text{HFeO}_2^-$	-90627
	+3	$\text{Fe}^{3+}$	-2530
	+3	$\text{FeOH}^{2+}$	-55910
	+3	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-106200
	+6	$\text{FeO}_4^{2-?}$	-111685?

绘制 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-8。

表 2-8 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式(T=298K)

Table 2-8 The reaction and equilibrium formulae of potential-pH equilibrium diagram for the iron-water system (T=298K)

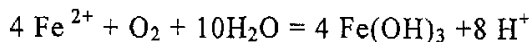
编号	反应式	平衡方程式
1	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+$	$\log(\text{HFeO}_2^-)/(\text{Fe}^{2+}) = -31.58 + 3\text{pH}$
2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log(\text{FeOH}^{2+})/(\text{Fe}^{3+}) = -2.43 + \text{pH}$
3	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$\log(\text{Fe}(\text{OH})_2^+)/(\text{FeOH}^{2+}) = -4.69 + \text{pH}$
4	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$	$E_0 = 0.771 + 0.0591 \log(\text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+})$
5	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}$	$E_0 = 0.914 - 0.0591 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{FeOH}^{2+})/(\text{Fe}^{2+})$
6	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$E_0 = 1.191 - 0.1182 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{Fe}(\text{OH})_2^+)/(\text{Fe}^{2+})$
7	$\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{e}$	$E_0 = -0.675 + 0.0591 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{Fe}(\text{OH})_2^+)/(\text{HFeO}_2^-)$
8	$\text{HFeO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E_0 = 1.001 - 0.0738 \text{pH} + 0.0148 \log(\text{FeO}_4^{2-})/(\text{HFeO}_2^-)$
9	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E_0 = 1.700 - 0.1580 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{FeO}_4^{2-})/(\text{Fe}^{3+})$
10	$\text{FeOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E_0 = 1.652 - 0.1379 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{FeO}_4^{2-})/(\text{FeOH}^{2+})$
11	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E_0 = 1.559 - 0.1182 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{FeO}_4^{2-})/(\text{Fe}(\text{OH})_2^+)$
1'	$\text{Fe}^{2+} / \text{HFeO}_2^-$	$\text{pH} = 10.53$
2'	$\text{Fe}^{3+} / \text{FeOH}^{2+}$	$\text{pH} = 2.43$
3'	$\text{FeOH}^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{pH} = 4.69$
4'	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$	$E_0 = 0.771$
5'	$\text{Fe}^{2+} / \text{FeOH}^{2+}$	$E_0 = 0.914 - 0.0591 \text{pH}$
6'	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$E_0 = 1.191 - 0.1182 \text{pH}$

7'	$\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$E_0 = -0.675 + 0.0591 \text{ pH}$
8'	$\text{HFeO}_2^- / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.001 - 0.0738 \text{ pH}$
9'	$\text{Fe}^{3+} / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.700 - 0.01580 \text{ pH}$
10'	$\text{FeOH}^{2+} / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.652 - 0.1379 \text{ pH}$
11'	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.559 - 0.1182 \text{ pH}$
12	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.047 - 0.0591 \text{ pH}$
16	$2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = -0.057 - 0.0591 \text{ pH}$
18	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 2\text{H}^+$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = 13.29 - 2\text{pH}$
19	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	$\log(\text{HFeO}_2^-) = -18.30 + \text{pH}$
20	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\log(\text{Fe}^{3+}) = -0.72 - 3\text{pH}$
21	$2\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$	$\log(\text{FeOH}^{2+}) = -3.15 - 2\text{pH}$
23	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.440 + 0.02951 \log(\text{Fe}^{2+})$
24	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.493 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0259 \log(\text{HFeO}_2^-)$
28	$2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.728 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log(\text{Fe}^{2+})$
29	$2\text{HFeO}_2^- = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = -1.139 - 0.05911 \log(\text{HFeO}_2^-)$
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$P(\text{H}_2) = 101 \text{ KPa}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$P(\text{O}_2) = 101 \text{ KPa}$

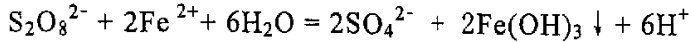
根据表 2-8 的数据绘制出 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.4)。

由图 2.4 可知: Fe 的稳定区域由线 (23), (12), (24) 及横纵坐标围成, 且随 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随 pH 值增大, Fe 的氧化电位减小。从线 (23) 可以看出, 当 Fe<sup>2+</sup> 离子活度为 1 时, Fe<sup>2+</sup> / Fe 的电极电位约为 -0.44V, 相对于 Zn<sup>2+</sup> / Zn 的电位更正, 所以用锌粉置换净化溶液时, Fe<sup>2+</sup> 会被置换出来。

Fe<sup>2+</sup> 的稳定区域由线 (23), (18), (28), (4') 及纵坐标围成, 且随溶液 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随溶液 pH 值增大, Fe<sup>2+</sup> 的水解电位减小。当 pH=5 时, Fe<sup>2+</sup> 的水解电位约为 0.2V, O<sub>2</sub> 的氧化还原电位约为 1V, 所以, 此时溶液的电位若大于 0.2V, Fe<sup>2+</sup> 就会水解成 Fe(OH)<sub>3</sub>, 若溶液电位小于在 0~1V 范围内时, Fe<sup>2+</sup> 也会被氧气氧化成 Fe(OH)<sub>3</sub>, 反应式为:



加入氧化剂 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 由于其氧化还原电位远大于 O<sub>2</sub> 的氧化还原电位, 所以更容易把 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe(OH)<sub>3</sub>, 反应式为:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  的稳定区域由线 (20), (28), (16), (29) 围成, 跨 pH 值范围较大, 而  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  相对稳定区域较小。当用酸浸时, 只要 pH 值范围在线 (18) 以左,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  一定可以溶解, 而 pH 值范围在线 (18) 和 (20) 之间时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的溶解还要受电位的影响, 但当 pH 值范围在线 (20) 以左时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  就会溶解进入溶液。

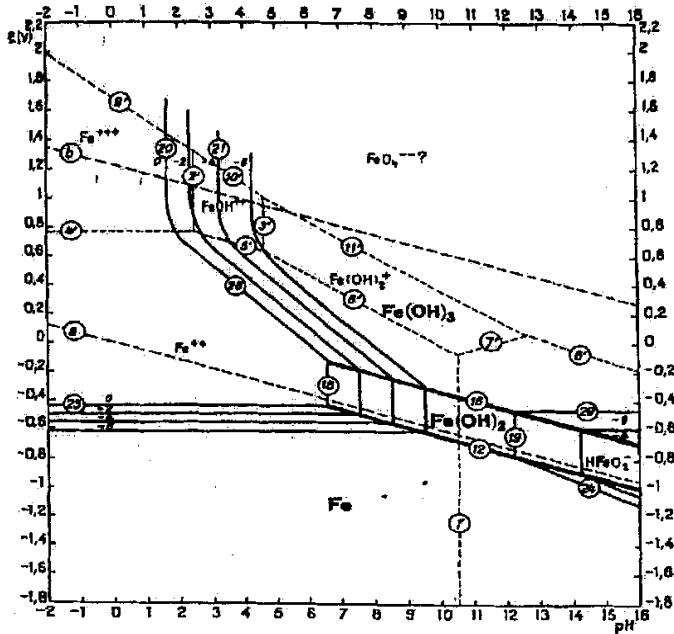


图 2.4 Fe-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

Fig. 2.4 Potential-pH equilibrium diagram for the iron-water system (T=298K)

## 2.5 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-9。

表 2-9 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-9 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the cobalt-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Co	0
	+2	CoO <sup>a</sup>	-52310
	+2	CoO <sup>b</sup>	-49000
	+2.67	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-167835
	+3	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-115130
	+4	CoO <sub>2</sub>	-51840
	溶解物质	+2	Co <sup>2+</sup>
+2		HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-82970
+3		Co <sup>3+</sup>	28900

注：a:兰色或红色，菱形，对应水合二价钴氧化物或 Co(OH)<sub>2</sub>。b:灰绿色，立方形，二价钴的氧化物。

绘制 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-10。

表 2-10 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式 (T=298K)

Table 2-10 The reaction and equilibrium formulae of potential-pH equilibrium diagram for the cobalt-water system (T=298K)

编号	反应式	平衡方程式
1	Co <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	log(HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )/(Co <sup>2+</sup> ) = -31.70 + 3pH
2	Co <sup>2+</sup> = Co <sup>3+</sup> + e	E <sub>0</sub> = 1.808 + 0.0591 log(Co <sup>3+</sup> )/(Co <sup>2+</sup> )
3	HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> = Co <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + e	E <sub>0</sub> = -0.065 + 0.1773 pH + 0.0591 log(Co <sup>3+</sup> )/(HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
1'	Co <sup>2+</sup> /HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH = 10.57
2'	Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup>	E <sub>0</sub> = 1.808
3'	HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Co <sup>3+</sup>	E <sub>0</sub> = -0.065 + 0.1773 pH
4	Co + H <sub>2</sub> O = CoO + 2H <sup>+</sup> + 2e	E <sub>0</sub> = -0.095 - 0.0591 pH
5	3CoO + H <sub>2</sub> O = Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	E <sub>0</sub> = 0.993 - 0.0591 pH
6	2Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 3Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	E <sub>0</sub> = 1.018 - 0.0591 pH
7	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O = 2CoO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	E <sub>0</sub> = 1.477 - 0.0591 pH



编号	反应式	平衡方程式
8	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{H}^+$	$\log(\text{Co}^{2+}) = 12.60 - 2\text{pH}$
9	$\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCoO}_2^- + \text{H}^+$	$\log(\text{HCoO}_2^-) = -19.10 + \text{pH}$
10	$2\text{Co}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\log(\text{Co}^{3+}) = -1.05 - 3\text{pH}$
11	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.227 + 0.0295 \log(\text{Co}^{2+})$
12	$\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.695 - 0.0886 \text{pH} + 0.0295 \log(\text{HCoO}_2^-)$
13	$3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 2.112 - 0.2364 \text{pH} - 0.0886 \log(\text{Co}^{2+})$
14	$3\text{HCoO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.700 + 0.0295 \text{pH} - 0.0886 \log(\text{HCoO}_2^-)$
15	$2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.746 - 0.1773 \text{pH} - 0.0591 \log(\text{Co}^{2+})$
16	$2\text{HCoO}_2^- = \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.128 - 0.0591 \log(\text{HCoO}_2^-)$
17	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.612 - 0.1182 \text{pH} - 0.0295 \log(\text{Co}^{2+})$
18	$\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}$	$E_0 = 1.416 - 0.2364 \text{pH} - 0.0591 \log(\text{Co}^{3+})$
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$P(\text{H}_2) = 101 \text{KPa}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$P(\text{O}_2) = 101 \text{KPa}$

根据表 2-10 的数据绘制出 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.5)。

由图 2.5 可知: Co 的稳定区域由线 (11), (4), (12) 及横纵坐标围成, 且随 pH 值增大, 其稳定区域减小。从线 (11) 可以看出, 当 Co<sup>2+</sup> 离子活度为 1 时, Co<sup>2+</sup> / Co 的电极电位约为 -0.3V, 相对于 Zn<sup>2+</sup> / Zn 的电位更正, 所以从热力学角度讲, 不考虑其它影响因素用锌粉置换净化溶液时, Co<sup>2+</sup> 会被置换出来。

Co<sup>2+</sup> 的稳定区域由线 (11), (8), (13), (15), (17), (2') 及纵坐标围成, 且随溶液 pH 值增大, 其稳定区域减小, 即随溶液 pH 值增大, Co<sup>2+</sup> 的水解电位减小。由图可知, 氧线 (b) 在 pH < 4 时穿过 Co<sup>2+</sup> 的稳定区域, 也就是说在此 pH 范围内, 溶液电位低于线 (b), 氧可以将 Co<sup>2+</sup> 氧化。本实验采用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作氧化剂, 由于 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的氧化还原电位为 2.08V, 所以在 Co<sup>2+</sup> 的稳定区域内, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 都可以将 Co<sup>2+</sup> 氧化。当 Co<sup>2+</sup> 离子活度为 1 时, 在不同的 pH 范围内, Co<sup>2+</sup> 将被氧化成不同的产物。

- (1) pH < -0.5 时, Co<sup>2+</sup> 将被氧化成 Co<sup>3+</sup>, 但由于 Co<sup>2+</sup> 的稳定区域很小, 继而又将会被氧化成 CoO<sub>2</sub>。
- (2) -0.5 < pH < 3 时, Co<sup>2+</sup> 将被氧化成 CoO<sub>2</sub>。
- (2) 3 < pH < 6 时, Co<sup>2+</sup> 将被氧化成 Co(OH)<sub>3</sub>。

(3)  $6 < \text{pH} < 6.2$  时,  $\text{Co}^{2+}$  将被氧化成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

本实验条件将  $\text{pH}$  控制在 5.0 左右, 所以  $\text{Co}^{2+}$  将被氧化成  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , 反应式为:

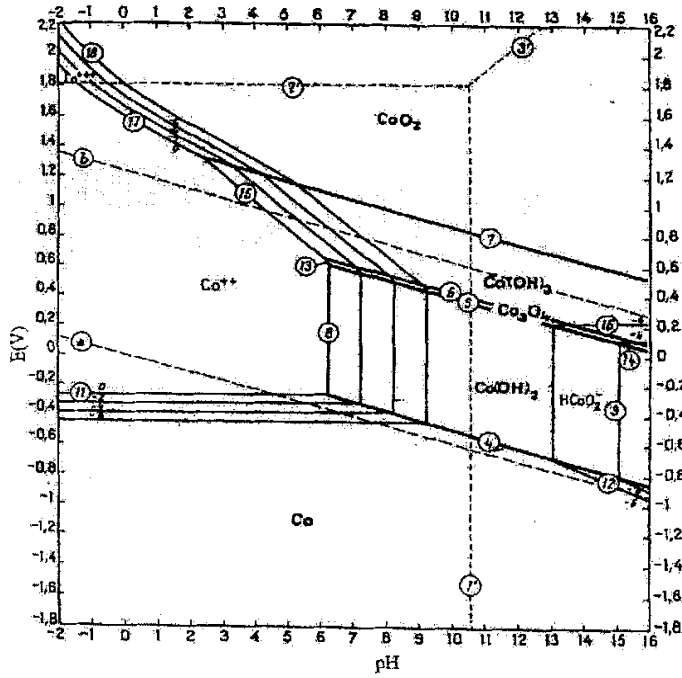
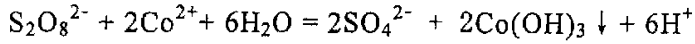


图 2.5 Co-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

Fig. 2.5 Potential-pH equilibrium diagram for the cobalt-water system (T=298K)

## 2.6 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据列于表 2-11。

表 2-11 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的主要热力学数据

Table 2-11 The chief thermodynamic data of potential-pH equilibrium diagram for the nickel-water system

物质	氧化价数	化学式	标准自由焓/cal
固体物质	0	Ni	0
	+2	NiO <sup>a</sup>	-51610
	+2	NiO <sup>b</sup>	-51300
	+2.67	Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-170150
	+3	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-112270
	+4	NiO <sub>2</sub>	-51420
溶解物质	+2	Ni <sup>2+</sup>	-11530
	+2	HNiO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-83465

注： a: 兰色或红色，菱形，对应水合二价镍氧化物或 Ni(OH)<sub>2</sub>。 b: 灰绿色，立方形，二价镍的氧化物。

绘制 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-12。

表 2-12 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式 (T=298K)

Table 2-12 The reaction and equilibrium formulae of potential-pH equilibrium diagram for the nickel-water system (T=298K)

编号	反应式	平衡方程式
1	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HNiO}_2^- + 3\text{H}^+$	$\log(\text{HNiO}_2^-)/(\text{Ni}^{2+}) = -30.40 + 3\text{pH}$
1'	$\text{Ni}^{2+}/\text{HNiO}_2^-$	$\text{pH} = 10.13$
2	$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.110 - 0.0591\text{pH}$
3	$3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.897 - 0.0591\text{pH}$
4	$2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.032 - 0.0591\text{pH}$
5	$2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.305 - 0.0591\text{pH}$
6	$\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.434 - 0.0591\text{pH}$
7	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{H}^+$	$\log(\text{Ni}^{2+}) = 12.18 - 2\text{pH}$
8	$\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNiO}_2^- + \text{H}^+$	$\log(\text{HNiO}_2^-) = -18.22 + \text{pH}$
9	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.250 + 0.0295\log(\text{Ni}^{2+})$
10	$\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HNiO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 0.648 - 0.0886\text{pH} + 0.0295\log(\text{HNiO}_2^-)$

11	$3\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.997 - 0.2364 \text{ pH} - 0.0886 \log(\text{Ni}^{2+})$
12	$3\text{HNiO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$E_0 = -0.718 + 0.0295 \text{ pH} - 0.0886 \log(\text{HNiO}_2^-)$
13	$2\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.753 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log(\text{Ni}^{2+})$
14	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_0 = 1.593 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0591 \log(\text{Ni}^{2+})$
A	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$P(\text{H}_2) = 101 \text{ KPa}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$P(\text{O}_2) = 101 \text{ KPa}$

根据表 2-12 的数据绘制出 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[51]</sup> (图 2.6)。

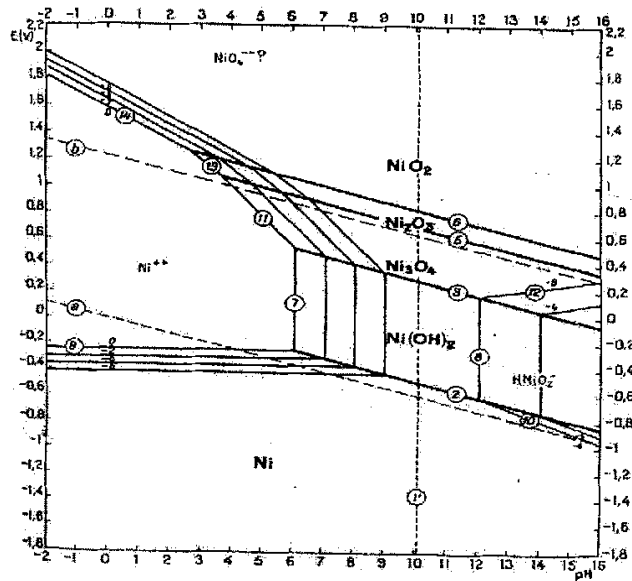


图 2.6 Ni-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

Fig. 2.6 Potential-pH equilibrium diagram for the nickel-water system (T=298K)

由图 2.6 可知: Ni 的稳定区域由线 (9), (2), (10) 及横纵坐标围成, 且随溶液 pH 值增大, 其稳定区域减小。从线 (9) 可以看出, 当 Ni<sup>2+</sup> 离子活度为 1 时, Ni<sup>2+</sup>/Ni 的电极电位约为 -0.25V, 相对于 Zn<sup>2+</sup>/Zn 的电位更正, 所以从热力学角度讲, 不考虑其它影响因素用锌粉置换净化溶液时, Ni<sup>2+</sup> 会被置换出来。但是由于超电位等因素影响, 用锌粉很难把 Ni<sup>2+</sup> 从溶液中完全置换出来, 所以实际生产中需加入添加剂协助锌粉置换 Ni<sup>2+</sup>, 具体理论解释见 2.7。

2.7 Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图

绘制 Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式列于表 2-13。

表 2-13 Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图的反应式及平衡方程式 (T=298K)

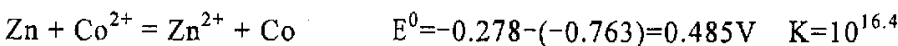
Table 2-13 The reaction and equilibrium formulae of potential-pH equilibrium diagram for the cobalt-antimony-water system (T=298K)

编号	反应式	平衡方程式
1	$2\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 4.16 + \lg[\text{SbO}_3^-]$
2	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E_0 = 0.649 - 0.0591\text{pH}$
3	$2\text{SbO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$E_0 = 0.772 - 0.08865\text{pH} + 0.02955\lg[\text{SbO}_3^-]$
4	$\text{Co}^{2+} + 0.425\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2.55\text{H}^+ + 4.55\text{e} = \text{CoSb}_{0.85} + 1.275\text{H}_2\text{O}$	$E_0 = 0.1012 - 0.0331\text{pH} + 0.01299\lg[\text{Co}^{2+}]$
5	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 6.298 - 0.5\lg[\text{Co}^{2+}]$
6	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 0.425\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4.55\text{H}^+ + 4.55\text{e} = \text{CoSb}_{0.85} + 3.275\text{H}_2\text{O}$	$E_0 = 0.2649 - 0.0591\text{pH}$
7	$\text{CoSb}_{0.85} + 2.55\text{H}^+ + 2.55\text{e} = \text{Co} + 0.85\text{SbH}_3(\text{g})$	$E_0 = -0.776 - 0.0591\text{pH} + 0.0591\lg P_{\text{SbH}_3}$
I	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	$E_0 = -0.2775 + 0.02955\lg[\text{Co}^{2+}]$
II	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E_0 = -0.095 - 0.0591\text{pH}$
III	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 6.298 - 0.5\lg[\text{Co}^{2+}]$

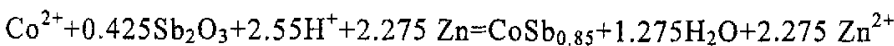
根据表 2-13 的数据绘制出 Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图<sup>[2]</sup> (图 2.7)。

从图 2.7 可清楚看出, 线(I)和(III)以下部分是 Co 的稳定区域, 而线(4)和(6)以下部分是 CoSb<sub>0.85</sub> 稳定区域。当有 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在时, 由于还原后能与金属钴生成 CoSb<sub>0.85</sub> 稳定化合物, 使钴的稳定区域和 pH 范围均大为扩张, 如图中 CoSb<sub>0.85</sub> 稳定区所示。

当用锌粉置换钴时, 反应为:



在有 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在时, 反应为:



$$E^0 = 0.101 - (-0.763) = 0.864\text{V} \quad K = 10^{66.46}$$

表明在有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  存在时, 锌粉置换钴热力学上具有更大的电动势和更大的平衡常数。同理, 对于镍而言, 从理论上讲与钴基本相同, 这里不再多加叙述。

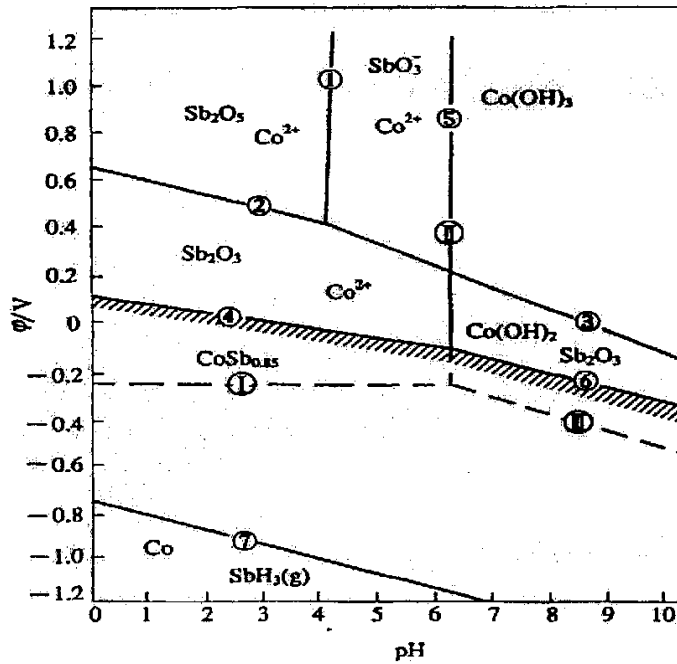
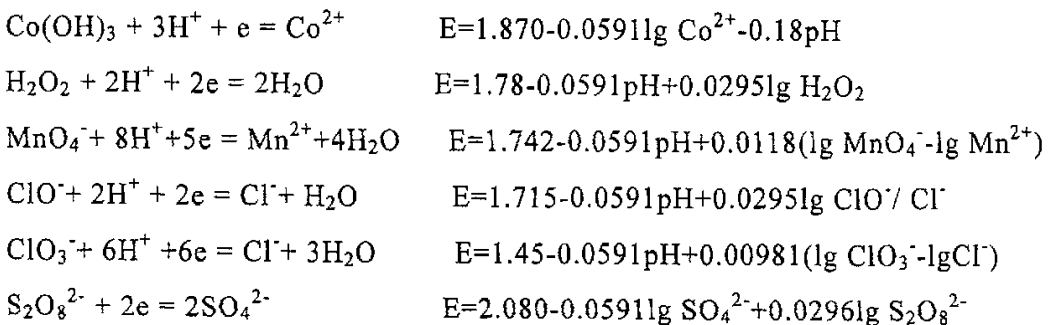


图 2.7 Co-Sb-H<sub>2</sub>O 系 E-pH 图 (T=298K)

Fig. 2.7 Potential-pH equilibrium diagram for the cobalt-antimony-water system (T=298K)

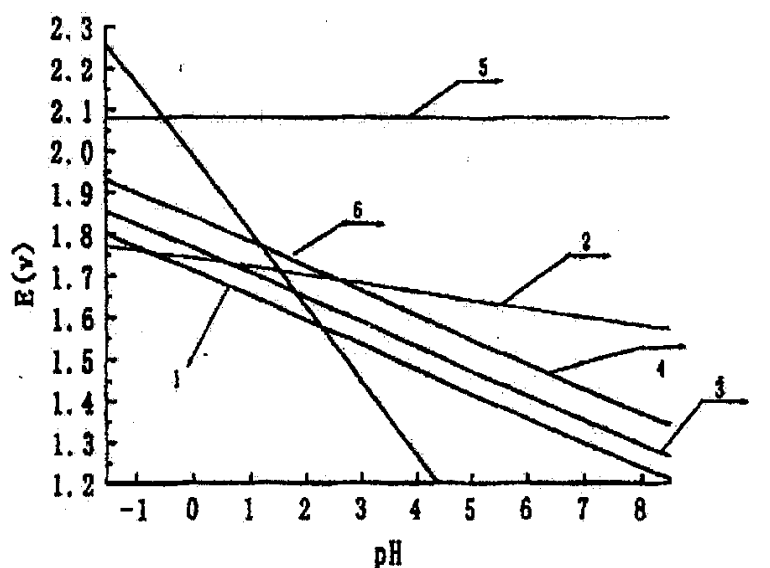
## 2.8 氧化剂 E-pH 图

工业上可供选择的氧化剂有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 考虑到氧化能力和实际应用方便, 选择了  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  进行了氧化能力的计算。为了便于比较选定氧化剂活度为 1。反应的方程式和电位与 pH 和浓度的关系式如下:



按照上述各计算式，可绘出简单的氧化剂电位-pH比较图<sup>[52]</sup>（图 2.8）

由图 2.8 可知， $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaClO}_3$  的氧化能力随 pH 值的增大而降低，唯有  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  电位不变，而且四种氧化剂中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的氧化电位最高。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的电位大于钴的氧化电位，即  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  能将两价钴氧化。且随着 pH 值的增大， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的氧化电位与两价钴的氧化电位差别在增加，也就是说， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的氧化能力在增强，可以保证将钴沉淀完全。另外， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化沉钴时分解成硫酸根，不会给溶液增加其它杂质，有利于将净化后溶液返回湿法炼锌系统。因此在理论上选择  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  为氧化剂为宜，既可以保证钴有高的沉淀率，又不会引入其它杂质。



1- $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2- $\text{MnO}_4^-$ , 3- $\text{ClO}_3^-$ , 4- $\text{ClO}^-$ , 5- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , 6- $\text{Co}^{3+}$

图 2.8 标准状态下氧化剂电位比较图

Fig. 2.8 Potential-pH equilibrium diagram for the comparison of oxidants

## 第三章 试验

### 3.1 试验原料

试验原料由云南某冶炼厂提供，是湿法炼锌净化工序中采用 Sb 添加剂与 Zn 粉置换所得的钴镍渣。其化学成分分析见表 3-1，XRD 结果见图 3.1。

表 3-1 钴镍渣的化学成分(%)

Table 3-1 The chemical compositions of Co-Ni residue(%)

元素	Zn	Cd	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	S	Mg
含量	38.32	11.30	0.41	0.29	0.14	0.18	0.11	6.20	0.40

由表 3-1 的分析结果可以看出，试验所采用的钴镍渣中锌和镉的含量很高，而且还含有较高的钴和镍。根据以上所分析的渣的成分，试验设想将镉，钴和镍开路出去达到分别回收的目的，同时将净化后的溶液（以硫酸锌为主）返回湿法炼锌系统。

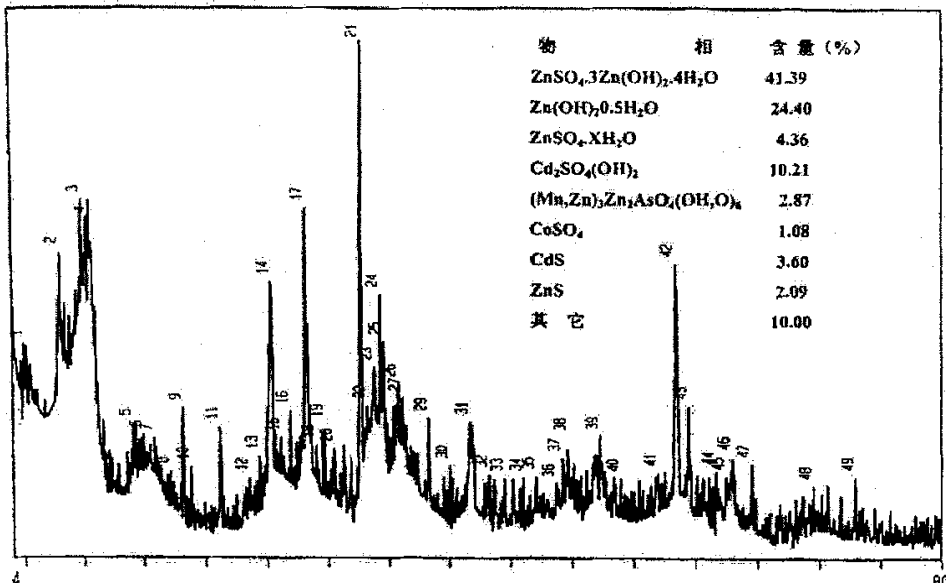


图 3.1 钴镍渣的 X 衍射

Fig.3.1 The XRD of Co-Ni residue

由图 3.1XRD 衍射结果看出，试验所采用的钴镍渣中的锌主要以硫酸



盐、氢氧化物和氧化物形式存在。一部分锌以硫酸盐形式存在，其来源可能是湿法炼锌系统的净化液或是在过滤过程中夹带进入的；而锌的氢氧化物形式是锌的硫酸盐水解造成的；从衍射结果看有一小部分锌是以硫化物形式存在的，其来源可能是用于作还原剂的锌粉夹带进入的；从衍射结果看没有锌单质存在，但在通常情况下，钴镍渣中存在金属形态锌，且常常被包裹在其硫酸盐或氧化物的内层。而钴和镉主要是以氢氧化物形式存在，仅有一小部分以硫酸盐形式存在，还有一小部分镉是以硫化物形式存在，它们存在形式的原因与锌的基本类似，在这里不多加叙述。

### 3.2 试验设备

整个试验过程所需要的设备主要有：

- (1) 水浴加热锅（余姚市亚星仪器仪表有限公司）
- (2) JJ-1 精密增力电动搅拌器（常州国华电器有限公司）
- (3) 电热真空干燥箱（上海市实验仪器总厂）
- (4) 单向异步电动机（奉化立新机电厂）
- (5) 2XZ-2 型旋电真空泵（上海鑫磊真空设备有限公司）
- (6) 托盘天平（上海医疗器械厂）
- (7) 电子天平

此外还有不同规格的烧杯、量筒、锥形瓶、布氏漏斗、研钵、搅拌浆，温度计若干。

### 3.3 试剂

试验所采用的试剂有：

- (1) 98%工业硫酸
- (2) 合金锌粉
- (3) 过硫酸钠（分析纯）
- (4) 硫酸铜（分析纯）
- (5) 铈氧粉
- (6) 氢氧化钠（分析纯）
- (7) 自来水

### 3.4 试验方法

目前对于钴镍渣的处理有采用火法工艺的也有采用湿法工艺的。采用火法工艺钴镍不能直接回收，锌的回收率不高，又不利于环境保护，而采用湿法工艺恰恰弥补了火法工艺的这些不足，所以从长远利益考虑湿法工艺更可取。为此，本试验提出了如下工艺流程（见图 3.2）对钴镍渣进行系统处理研究。

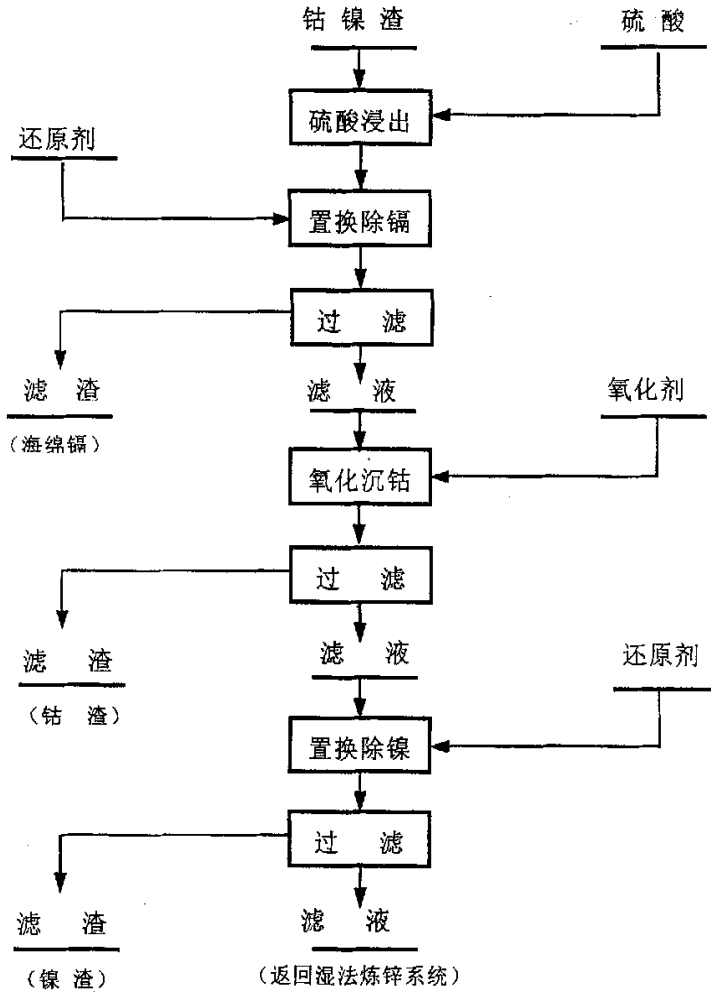


图 3.2 钴镍渣处理原则流程

Fig. 3.2 The principle flow sheet of treating with Co-Ni residue

图 3.2 的流程中对钴镍渣采用硫酸进行浸出处理，是为了便于将净化后的溶液返回湿法炼锌系统，原则上应该采用废电解液代替硫酸，由于本试验是实验室小型试验，所以没有使用废电解液，而只用工业硫酸进行了试验。根据锌粉置换

镉、钴和镍的理论数据可知，镉在相对较低的温度下很容易被置换出来，而钴镍属于过渡元素的铁族，尽管在电学上比锌更正电性，但用锌粉置换很困难，所以本试验采用低温锌粉置换除镉首先将镉开路出去。为了达到钴镍的分离，试验在除镉后先采用还原剂过硫酸钠将钴氧化成三价钴沉淀出来，再加添加剂用锌粉将镍置换出来，不但达到对酸浸后的钴镍渣的净化，而且还对镉、钴和镍达到了分别回收。

## 第四章 结果与讨论

### 4.1 钴镍渣的硫酸浸出

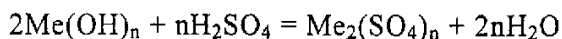
从前面表 3-1 (钴镍渣的化学成分分析) 和图 3.1 (钴镍渣的 X 衍射分析) 可知, 渣中的主要有价金属 Zn、Cd、Co、Ni、Fe、Mn、Cu 等主要以硫酸盐, 氢氧化物形式存在, 此外还有少部分的氧化物, 硫化物及砷酸盐存在。以下是金属各种形式化合物在硫酸浸出过程中的行为。

#### (1) 硫酸盐

ZnSO<sub>4</sub> 及其他金属硫酸盐, 在浸出时直接溶于水形成硫酸盐水溶液。硫酸锌在水中的溶解度受温度, 酸度及其他金属硫酸盐浓度等因素影响, 在一般工业生产条件下, 硫酸锌在水溶液中仍具有较高的溶解度。

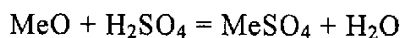
#### (2) 氢氧化物

Me(OH)<sub>n</sub> (Me: Zn、Cd、Co、Ni、Mn、Cu、Fe) 在浸出时被稀硫酸溶解, 生成硫酸盐, 随即溶解进入溶液。反应式为:



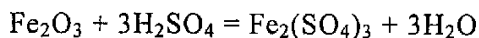
#### (3) 氧化物

MeO (Me: Zn、Cd、Co、Ni、Mn、Cu) 在浸出时被稀硫酸溶解, 生成硫酸盐溶解进入溶液, 反应式为:

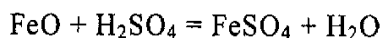


Fe 的氧化物形式较多, 由于渣中 Fe 的形式没有分析出来, 所以分别将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 三种形式氧化物介绍如下。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在浸出液酸度很低时不溶解, 但浓度较高时则按下列反应而部分地进入溶液。



FeO 易溶于稀硫酸, 浸出时按下式溶解。

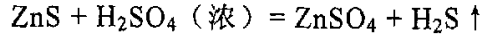


磁性氧化铁 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不溶于稀硫酸溶液, 浸出时基本不溶出。

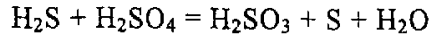
#### (4) 硫化物

一般情况下, 金属硫化物在稀硫酸中基本不溶解, 但可溶于浓硫酸中, 其反

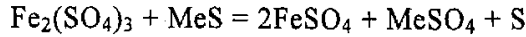
应式（以 ZnS 为例）如下：



浓硫酸具有氧化性，还能将析出的  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成元素硫，其反应为：

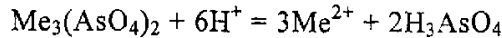
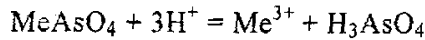


当浸出液中存在氧化剂，如  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  时， $\text{MeS}$  也部分溶解入溶液，反应为：

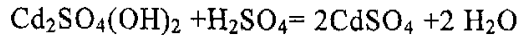
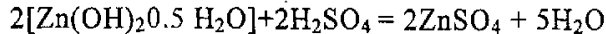
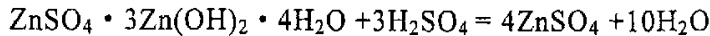


#### (5) 砷酸盐

砷酸盐较氧化物稳定得多，在酸度较低的溶液中较难溶，但在酸度较高的溶液中可按式分解。



根据以上分析的金属化合物在硫酸浸出过程中的行为，写出图 3.1X 衍射分析出的化合物与硫酸的反应方程式如下：



#### 4.1.1 硫酸浓度对钴镍渣浸出率的影响

实验条件：80℃，液固比 2.5: 1，浸出时间（加入固定矿料后搅拌时间）1h，改变硫酸浓度进行试验，考察不同的硫酸浓度对 Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率影响。结果见图 4.1。

从图 4.1 结果可以看出，随着硫酸用量的增加，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率逐渐增加，但当硫酸用量大于理论量的 1.2 倍时，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率变化不大，尤其是当硫酸的用量为理论量的 1.4 倍和 1.6 倍时，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率几乎不变，但始终未达到 100%，按此趋势，继续增加硫酸的用量，对 Zn、Cd、Co、Ni 的浸出将不会有太大的影响，这是由于渣中含有小部分硫化物的原因。由以上的实验结果可以看出，硫酸用量以理论量的 1.4 倍为宜。

#### 4.1.2 温度对钴镍渣浸出率的影响

实验条件：液固比 2.5: 1，浸出时间（加入固定矿料后搅拌时间）1h，硫酸浓度为理论量 1.4 倍，改变温度进行试验，考察不同的温度对 Zn、Cd、Co、Ni

的浸出率影响。结果见图 4.2。

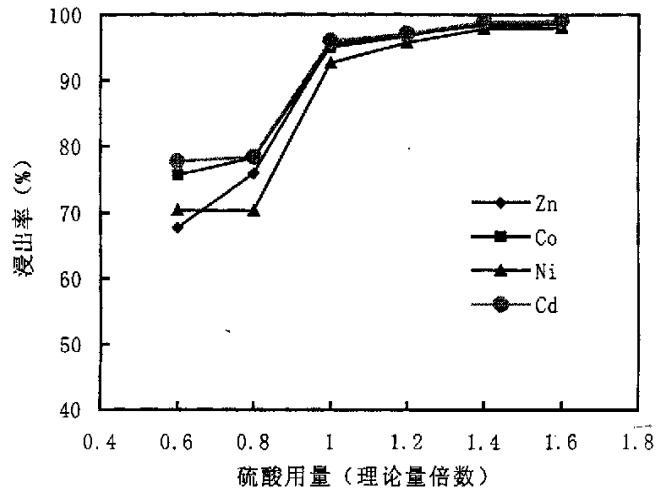


图 4.1 硫酸浓度对浸出率影响

Fig. 4.1 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate

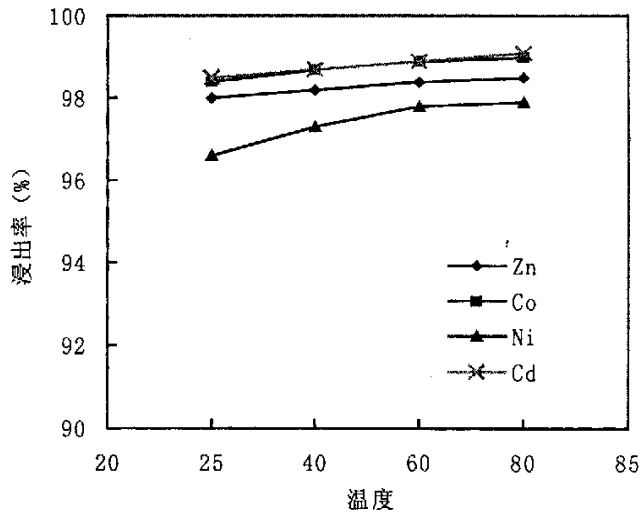


图 4.2 温度对浸出率影响

Fig. 4.2 Effect of temperature on leaching rate

从图 4.2 结果可知，随着温度的升高，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率变化不大，表明整个浸出反应过程不需要外加热，反应所放出的热量就足以维持全过程的进

行。但由于实验过程中温度较低时溶液不容易过滤，因此建议实验温度以  $60^{\circ}\text{C}$ ~ $80^{\circ}\text{C}$  为宜。

#### 4.1.3 时间对钴镍渣浸出率的影响

实验条件： $60^{\circ}\text{C}$ ，液固比 2.5: 1，硫酸浓度为理论量 1.4 倍，改变浸出时间（加入固定矿料后搅拌时间），考察不同的时间对 Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率影响。结果见图 4.3。

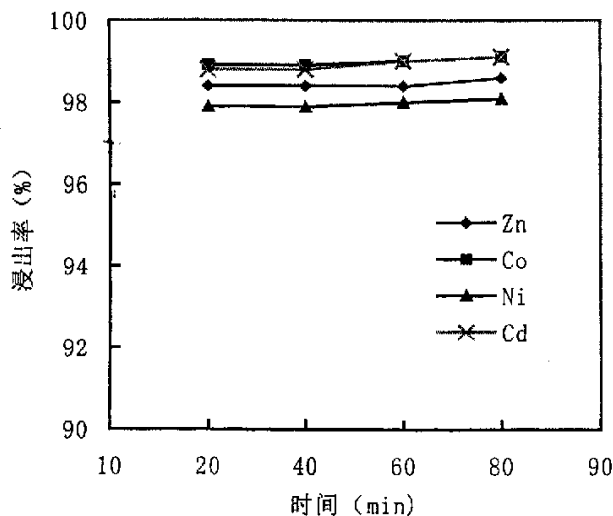


图 4.3 时间对浸出率影响

Fig. 4.3 Effect of time on leaching rate

从图 4.3 结果可知，随着时间的增加，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率变化不大，表明整个浸出反应比较迅速，在加料过程中反应几乎进行完全。但由于实验过程中浸出时间短时溶液不容易过滤，因此建议实验时间以 80 min 为宜。

综合以上实验条件，选择最佳浸出条件组合进行实验。实验条件为： $80^{\circ}\text{C}$ ，液固比 2.5: 1，浸出时间（加入固定矿料后搅拌时间）80 min，硫酸浓度为理论量 1.4 倍。实验结果见表 4-1。

由表 4-1 可知，在上面选用的最佳综合条件下实验，Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率都在 98% 以上，浸出效果较为理想。但考虑到酸的耗量问题以及照顾下一步的净化，进行了二段浸出实验。

表 4-1 硫酸浸出结果

Table 4-1 Result of sulfuric acid leaching

	Zn	Cd	Co	Ni
钴镍渣重(g)		50		
浸出渣重(g)		3.25		
渣成分(%)	7.05	1.56	0.057	0.08
浸出率(%)	98.8	99.1	99.1	98.2

#### 4.1.4 钴镍渣的二段酸浸

钴镍渣在直接酸浸时, 为了使其中的有价金属能够有效浸出, 浸出终点的 pH 很低。但净化过程中, 要求浸出终点的 pH 要高, 以减少净化时所用的试剂的消耗, 从而降低生产成本。为此进行了钴镍渣的二段酸浸。

实验条件为: 一段浸出保持终点 pH=5.0 左右, 二段浸出保持终点 pH=0.5 左右, 一段浸出液固比为 2.5: 1, 硫酸用量为理论量 0.5 倍, 浸出温度 80℃, 浸出时间 1h; 二段浸出硫酸用量为一段浸出液理论量的 1.4 倍, 液固比、时间、温度与一段相同。试验结果见表 4-2。

表 4-2 钴镍渣的二段酸浸试验结果

Table 4-2 Result of two-stage acid leaching of the Co-Ni residue

	Zn	Cd	Co	Ni
一段浸出渣含量 (%)	41.24	4.81	0.38	0.34
一段浸出率 (%)	58	83	64	54
二段浸出渣含量 (%)	10.14	0.40	0.038	0.091
二段浸出率 (%)	98.1	99.1	99.0	97.8

从表 4-2 的结果可知, 钴镍渣中的 Zn, Cd, Co, Ni 经过二段酸浸的浸出率基本与前面所做的试验研究结果相吻合。

总的来说, 由于钴镍渣中的元素大部分以硫酸盐和氢氧化物形式存在, 所以采用硫酸浸出很容易将渣中的有价金属转入溶液。在浸出过程中, 酸度高、浸出温度高, 浸出时间长, 浸出渣的过滤性能要好些, 反之, 渣很难过滤。

## 4.2 浸出液净化



按前面二段酸浸的试验条件作出批量浸出液, 溶液的 pH 值控制在 5~5.2。溶液中主要含有 Cd, Co, Ni, Fe, Mn 等杂质。其具体的成分分析结果见表 4-3。

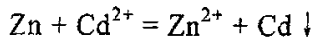
表 4-3 浸出液成份分析结果

Table 4-3 The chemical compositions of leaching solution

元素	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Mn	Fe	Pb	Mg	Sb
含量 (g/l)	154.7	44.21	1.62	0.85	<0.001	0.87	1.38	<0.001	0.89	0.08

### 4.2.1 锌粉置换除镉

从热力学上讲, 只能用较负电性金属置换溶液中较正电性的金属。由前面的 E-pH 图分析可以知道, 25°C, 金属离子浓度为 1mol/L 时,  $Zn^{2+}/Zn = -0.763V$ ,  $Cd^{2+}/Cd = -0.402V$ , 所以用锌粉置换镉从热力学角度讲是可行的。其置换反应为:



上述反应的电位差为:

$$\begin{aligned} U &= \varphi_{Cd^{2+}/Cd} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= \varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0.0591/2 \lg [Cd^{2+}] / [Zn^{2+}] \end{aligned}$$

当反应达到平衡时,  $U = 0$ , 即

$$\begin{aligned} \varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} &= 0.0295 \lg [Cd^{2+}] / [Zn^{2+}] \\ -0.402 - (-0.763) &= 0.0295 \lg [Cd^{2+}] / [Zn^{2+}] \\ \lg [Cd^{2+}] / [Zn^{2+}] &= 0.361 / 0.0295 = 12.23 \\ [Cd^{2+}] &= 10^{12.23} [Zn^{2+}] \end{aligned}$$

由以上计算说明, 从热力学分析可知, 采用锌粉置换镉可净化的很彻底。对于钴和镍可以得出同样得结论。

锌粉置换除镉采用的原则流程如图 4.4。

#### 4.2.1.1 第二段净化除镉过程中锌粉用量对置换率的影响

由于锌粉置换镉的工艺已经很成熟, 所以试验对置换温度、置换时间等条件采用经验数据。为了减少钴和镍在此段净化中的损失, 试验考察了第二段净化除镉过程中锌粉用量对置换率的影响, 从而找到最佳锌粉用量以使镉的置换率达到最好, 同时将钴和镍的损失降到最低。

试验采用的溶液是一段净化除镉 (加入的锌粉量为理论量 0.8 倍, 温度 50°C, 时间 40min) 后液, 控制温度在 45°C, 置换时间 40min, 改变锌粉的用量进行试验,

结果见图 4.5。

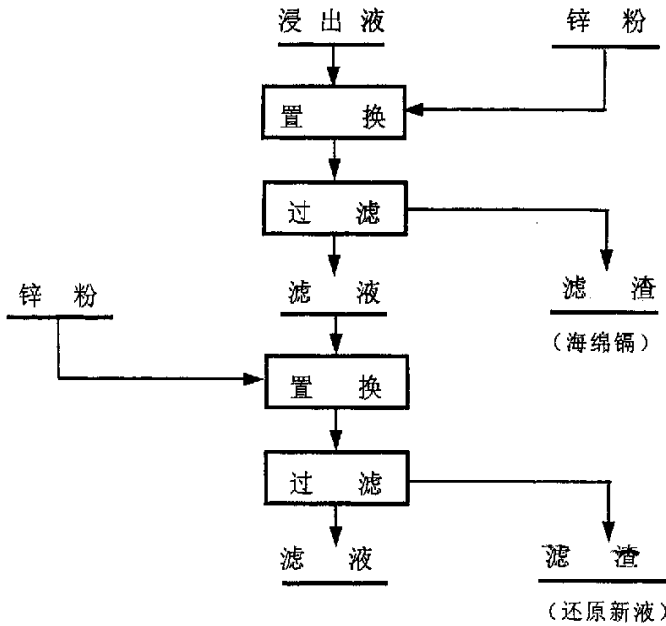


图 4.4 净化除镉原则流程

Fig. 4.4 The principle flow chart of cadmium purification

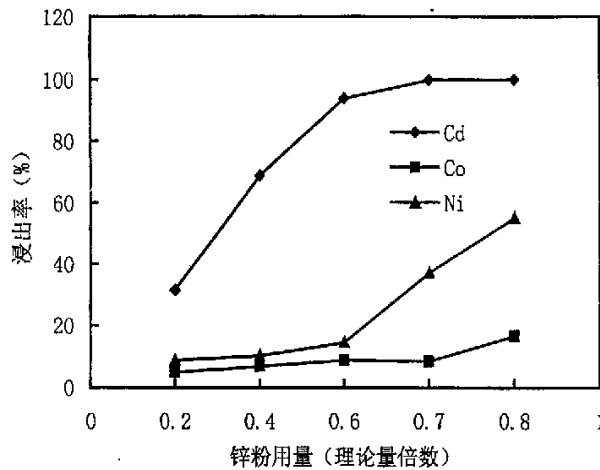


图 4.5 锌粉用量对置换率的影响

Fig. 4.5 The effect of zinc dust dosage on the replacement rate

图 4.5 结果表明，随着锌粉的加入量增加，Cd、Co、Ni 的还原率也随之增大。尤其当锌粉用量大于理论量 0.6 倍时，镍的损失率大幅增加，所以建议二段锌粉用量以理论量 0.6 倍为宜。

尽管从热力学角度上讲锌粉置换镉很容易进行，但由于实际条件的影响，使得锌粉用量大于理论需要量。一方面由于用于置换的锌粉是合金锌粉，有效性在

80%左右；另一方面由于溶液与空气接触，在置换过程中，比镉离子电位更正的氧将优先还原，这样必然会白白浪费一部分锌粉。当然，还有其它影响因素，如锌粉的粒度等。另外，从热力学角度讲用锌粉置换钴和镍同置换镉一样具有可能性，且能除至很低程度，但从图 4.5 发现，锌粉置换钴镍很难，这是由于钴、镍等过度元素，在析出时具有很大的超电压，使它们的析出电位变的更负，与金属锌的析出电位相差更小。

#### 4.2.1.2 锌粉置换除镉二段实验

通过前面对第二段锌粉用量的考察结果拟订如下实验条件，并按图 4.4 流程进行实验，实验结果见表 4-4。

一段条件：50℃，向硫酸浸出液中缓慢加入锌粉（置换镉理论量 0.8 倍），搅拌 40min，过滤。二段条件：45℃，向滤液中缓慢加入锌粉（酸浸出液置换镉理论量 0.65 倍），搅拌 40min。

表 4-4 锌粉置换除镉二段实验结果

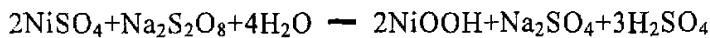
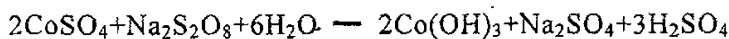
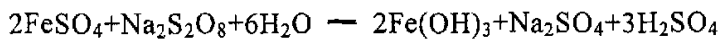
Table 4-4 Result of cadmium purification using zinc powder

	项目名称	体积(ml)	Cd	Co	Ni
一段	净化前液 (g/l)	150	44.21	1.62	0.85
	净化后液 (g/l)	194	15.09	1.25	0.65
	还原率 (%)		55.86	0.20	1.10
二段	净化前液 (g/l)	150	15.09	1.25	0.65
	净化后液 (g/l)	160	0.043	0.98	0.45
	还原率 (%)		99.70	16.37	26.15
一段	净化前液 (g/l)	100	44.21	1.62	0.85
	净化后液 (g/l)	165	14.90	0.96	0.49
	还原率 (%)		44.39	2.22	4.88
二段	净化前液 (g/l)	150	14.90	0.96	0.49
	净化后液 (g/l)	160	0.16	0.73	0.37
	还原率 (%)		98.85	18.89	19.46

表 4-4 结果表明, 在一段条件下, 锌粉主要用于还原镉, 钴镍损失率很小, 这是由于镉较钴镍易被还原, 而在二段条件下, 虽然镉的还原率 >98%, 但钴镍的损失率较大, 在 20% 左右, 一方面是由于锌粉用量较大, 使钴镍被还原的可能性增大, 另一方面是由于过滤过程中部分钴镍夹在海绵镉中被带入渣中。但从综合角度考虑置换除镉采用图 4.4 的流程是合理的。

#### 4.2.2 过硫酸钠氧化除钴

由于浸出液中钴比较难氧化, 要实现钴(II)氧化成钴(III), 必须使用比较强的氧化剂。根据前面氧化剂电位比较图分析可知,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的氧化还原电位较高, 即氧化能力较强, 另外,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化沉钴时分解成硫酸根, 不会给溶液增加其它杂质, 有利于将净化后溶液返回湿法炼锌系统, 所以试验选用了过硫酸钠作氧化剂。由于除镉后液中除含有  $\text{Co}^{2+}$ , 还含有  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 和  $\text{Ni}^{2+}$ , 为了简化工艺, 将除  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的工艺合并在一起。加入过硫酸钠后溶液中主要发生的氧化反应为:



由上述的反应可知, 在氧化过程中, 会产生一定量的酸, 使溶液的 pH 降低, 造成杂质的水解物部分被酸溶解, 使溶液中的杂质含量升高。因此要使溶液中的杂质含量降低且其水解物不被溶解, 必须调节溶液的 pH, 使其在 5.0~5.2 之间。

除镉后溶液的 pH 在 5.0~5.2, 在此 pH 值下过硫酸钠的分解率较小, 其氧化性基本不受影响, 因此不需调节 pH 可直接加入过硫酸钠进行试验。由于过硫酸钠以固体形式加入氧化速度较快, 所以试验选择过硫酸钠加入形式为固体形式。

##### 4.2.2.1 过硫酸钠的用量对氧化除杂的影响

实验条件: 氧化温度  $80^\circ\text{C}$ , 过硫酸钠分四次加入, 每次加入后搅拌 10min, 加完后用氢氧化钠中和至  $\text{pH}=5.0\sim 5.2$ , 再搅拌 80 min。然后溶液过滤, 渣洗涤, 洗涤水与滤液合并分析。结果见图 4.6。

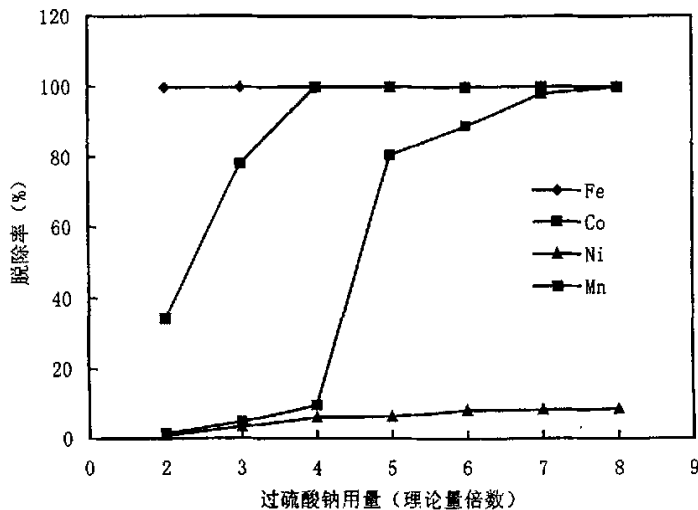


图 4.6 过硫酸钠用量对除杂的影响结果

Fig. 4.6 Effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dosage on purification

从图 4.6 可以看出, 随着过硫酸钠用量的增加, Fe、Mn、Co、Ni 的脱除率逐渐增加。从各元素脱除率增大趋势看出, 其易被氧化顺序是  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ 。从前面  $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$  系 E-pH 图可以看出, Fe、Mn、Co、Ni 被氧化的最高电位分别约为 0.8V, 1.4V, 1.8V, 1.82V, 由此可以说明当溶液中同时存在以上几种离子时, 氧化还原电位最低的 Fe 最容易被氧化, 继而氧化 Mn、Co、Ni。从图中发现, 当过硫酸钠用量为理论量的 4 倍时, Fe, Mn 基本被脱除完全, 当过硫酸钠为理论量 7 倍时, Co 基本被脱除, 而 Ni 的脱除率变化不大。因此, 建议过硫酸钠用量在理论量 7~8 倍之间为宜。

#### 4.2.2.2 氧化时间对除杂的影响

实验条件: 氧化温度  $80^\circ\text{C}$ , 过硫酸钠用量为理论量 7 倍, 分四次加入, 每次加入后搅拌 10min, 然后用氢氧化钠中和至  $\text{pH}=5.2\sim 5.4$ , 考察从开始加入过硫酸钠到搅拌结束不同时间对氧化除杂的影响。然后溶液过滤, 渣洗涤, 洗涤水与滤液合并分析。结果见图 4.7。

图 4.7 结果表明氧化时间对 Fe, Mn, Ni 的脱除率影响不大, 但当氧化时间大于 2h 时, Co 的脱除率明显提高, 所以综合以上分析, 既要达到钴的富集, 又要达到溶液的净化, 氧化时间应选在 2h 之间为宜。

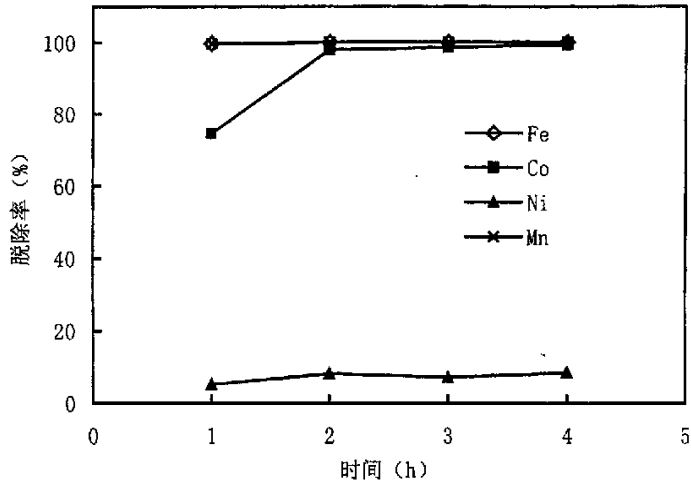


图 4.7 氧化时间对除杂的影响结果

Fig. 4.7 Effect of time on purification

#### 4.2.2.3 氧化温度对除杂的影响

实验条件：在不同的温度下，过硫酸钠用量为理论量 7 倍，分四次加入，每次加入后搅拌 10min，然后用氢氧化钠中和至  $\text{pH}=5.2\sim 5.4$ ，再搅拌 90 min，然后溶液过滤，渣洗涤，洗涤水与滤液合并分析。结果见图 4.8。

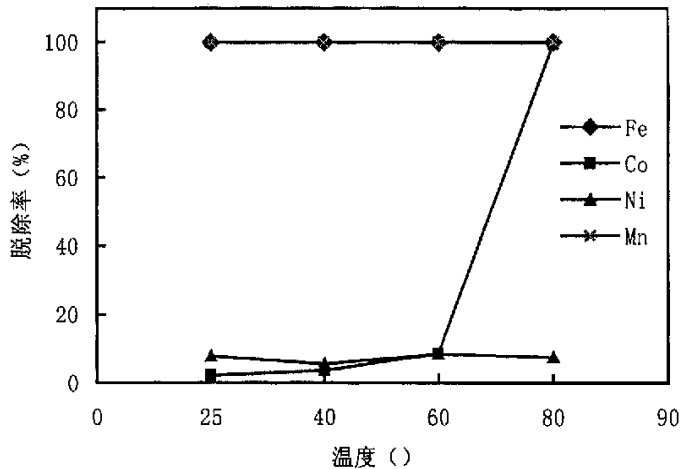


图 4.8 氧化温度对除杂的影响结果

Fig. 4.8 Effect of temperature on purification

从图 4.8 实验结果看出, Fe, Mn, Ni 被氧化不受温度影响。但 Co 的脱除率是随温度增加而增加的。尤其在 80℃, Co 的脱除率明显较高, 因此, 氧化温度应选择 80℃ 为宜。

综合以上实验条件, 选择最佳氧化条件组合进行氧化沉钴实验。实验条件为: 80℃, 过硫酸钠为理论量 8 倍, 分四次加入, 每次加入后搅拌 10min, 加完后用氢氧化钠中和至 pH=5.0~5.2, 再搅拌 80 min, 然后溶液过滤, 渣洗涤烘干, 研磨后做电子探针分析钴渣成分。结果见表 4-5。

表 4-5 氧化沉钴渣分析结果

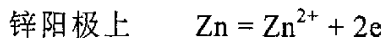
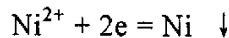
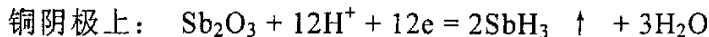
Table 4-5 Chemical compositions of cobalt residue

元素	Co	Zn	Mn	Fe	O	S	Ni
含量 (%)	18.037	35.372	14.403	12.022	35.372	2.429	0.093

从表 4-5 可以看出, 渣中钴的含量为 18.037%, 与之前钴镍渣中钴的含量 (0.41%) 相比, 富集度明显增大, 可以作为富钴渣进一步提钴制取钴产品。

### 4.2.3 锌粉置换除镍

锌粉置换除镍的几种常用方法前面已经介绍过, 本实验采用了铈盐净化法, 另外加了少许硫酸铜活化剂。由于铜的电位较正, 很容易被锌粉所置换, 并附着在锌粒表面, 与锌形成微电池的两极, 并发生两极反应如下:



产生的  $\text{SbH}_3$  很容易分解, 避免了有毒气体。置换出来的镍还能与铜, 铈形成电位较正的化合物, 促使镍有效地沉淀析出。

#### 4.2.3.1 锌粉用量对 Ni 的置换率的影响

实验条件为: 80℃,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  浓度分别为 50mg/L, 缓慢加入不同的锌粉量, 搅拌 3h, 每隔 30min 调节一次 pH 值, 使 pH 值在 4.0 左右, 过滤后, 渣洗涤, 洗水与滤液合并分析。结果见图 4.9。

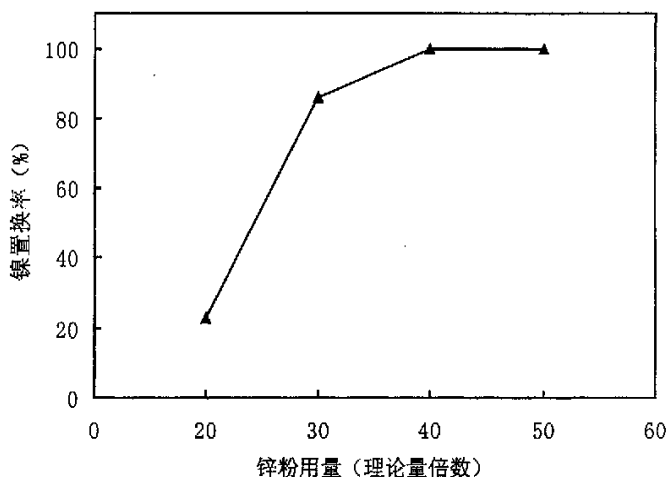


图 4.9 锌粉用量对 Ni 的置换率的影响结果

Fig. 4.9 Effect of zinc powder dosage on replacement rate of nickel

图 4.9 结果表明,随着锌粉加入量的增加,镍的置换率随着增加,且当锌粉用量大于理论量 30 倍时,镍的置换率明显增大,但当锌粉用量大于理论量 40 倍时,镍的置换率变化不大,所以锌粉的用量应在理论量的 30~40 倍为宜。

#### 4.2.3.2 温度对 Ni 的置换率的影响结果

实验条件为:锌粉用量为理论量 40 倍,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  各 50mg/L, 搅拌 3h, 每隔 30min 调节一次 pH 值, 使 pH 值在 4.0 左右, 过滤后, 渣洗涤, 洗水与滤液合并分析。结果见图 4.10。

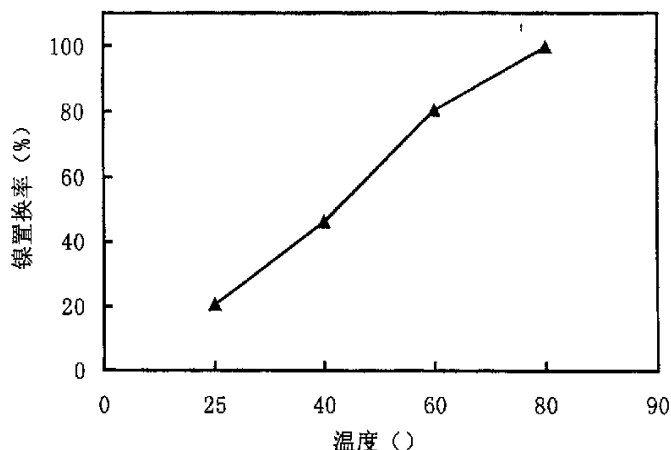


图 4.10 温度对 Ni 的置换率的影响结果

Fig.4.10 Effect of temperature on replacement rate of nickel



图 4.10 结果表明, 随着温度的增加, 镍的置换率随着增加, 当温度大于  $60^{\circ}\text{C}$  时, 镍的置换率相对较大, 也就是说锌粉置换镍的适宜温度应在  $60^{\circ}\text{C}$  以上, 从表中的数据可以直观  $80^{\circ}\text{C}$  时镍的置换率很高, 达 99% 以上, 所以建议置换温度选  $80^{\circ}\text{C}$  为宜。

#### 4.2.3.3 时间对 Ni 的置换率的影响

实验条件为:  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{CuSO}_4$  各  $50\text{mg/L}$ , 锌粉用量为理论量 40 倍, 每隔 20min 调节一次 pH 值, 使 pH 值在 4.0 左右, 过滤后, 渣洗涤, 洗水与滤液合并分析。结果见图 4.11。

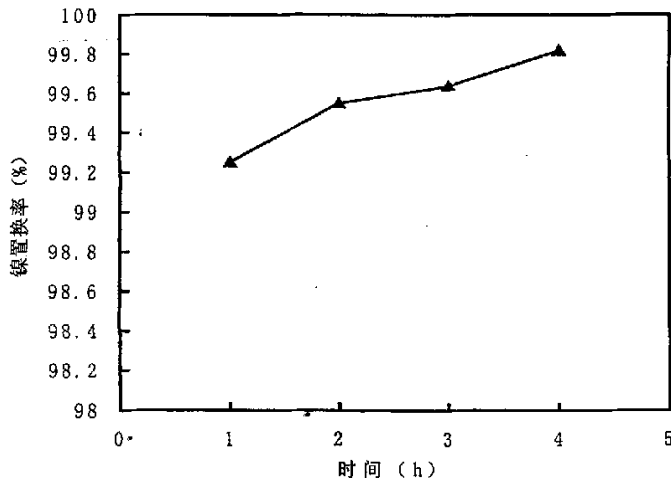


图 4.11 时间对 Ni 的置换率的影响结果

Table 4.11 Effect of time on replacement rate of nickel

图 4.11 实验结果表明, 置换时间的变化对于镍的置换率影响不大。但随着置换时间的延长镍的置换率仍有增大的趋势。尽管从置换率上看时间对镍的置换率影响不大, 且置换率也很高, 但当置换时间在 3~4h 时镍的富集相对较高, 所以建议置换时间选在 3h 为宜。

#### 4.2.3.4 分段对 Ni 的置换率的影响

实验条件为:  $80^{\circ}\text{C}$ , 锌粉用量为理论量 40 倍, 一段:  $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{CuSO}_4$  各  $50\text{mg/L}$ , 锌粉用量为总量 0.5 倍, 搅拌时间 1.5 h, 每隔 20min 调节一次 pH 值, 使 pH 值在 4.0 左右, 过滤后, 渣洗涤。二段:, 采用一段的滤液, 锌粉用量为总量 0.5 倍, 搅拌时间 1.5 h, 每隔 20min 调节一次 pH 值, 使 pH 值在 4.0 左右, 过滤后, 渣洗涤洗水与滤液合并分析。结果见表 4-6。

表 4-6 分段对 Ni 的置换率的影响

Table 4-6 Effect of two stage experiment on the replacement rate of nickel

理论量 倍数	渣重 (g)	净化液体积 (ml)	净 前液浓度 (g/l)	净化后液体 积(ml)	净化后液浓 度(g/L)	置换率 (%)
20	0.2	200	0.31	125	0.30	39.52
30	1.0	200	0.31	315	0.02717	86.20
40	2.0	200	0.31	260	0.00319	98.66

从表 4-6 结果可以看出, 随着锌粉加入量增加, 镍置换率也随之增加, 且其置换率与一段置换的结果基本相同。

综合以上实验条件, 选择最佳置换条件组合进行置换除镍实验。实验条件为: 80℃,  $Sb_2O_3$ ,  $CuSO_4$  各 50mg/L, 锌粉用量为理论量 40 倍, 隔 30min 加稀硫酸调节 pH=4.0 左右, 搅拌 3h, 然后溶液过滤, 渣洗涤烘干, 研磨后做电子探针分析镍渣成分。结果见表 4-7。

表 4-7 置换除镍渣的分析结果

Table 4-7 Chemical compositions of nickel residue

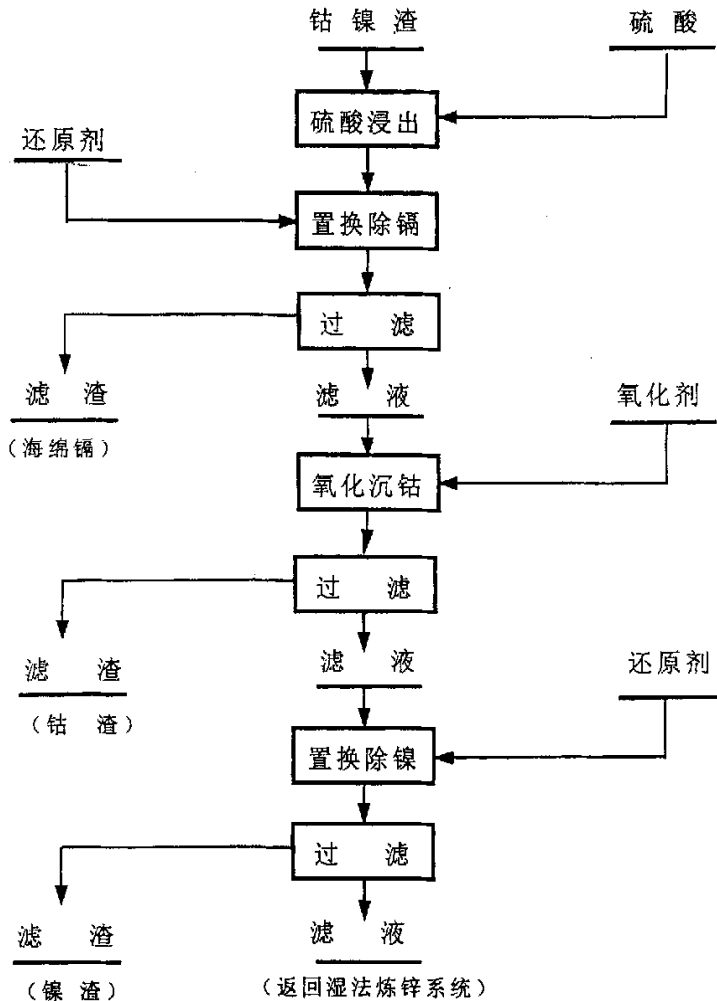
元素	Ni	Zn	Cd	Fe	O	S	Cu
含量 (%)	4.916	67.170	0.845	0.423	23.257	1.700	0.502
元素	Al	Sb	Ca	Pb	Sn	Si	
含量 (%)	0.118	0.077	0.119	0.173	0.151	0.549	

从表 4-7 可以看出, 渣中镍的含量为 4.916%, 与之前钴镍渣中镍的含量 (0.29%) 相比, 富集度明显增大, 可以作为富镍渣进一步提镍制取镍产品。

## 第五章 结论

尽管对湿法炼锌净化钴渣的处理已经有人研究过，但很少有人对渣中金属分别回收进行系统研究。本文针对某湿法炼锌厂的钴镍渣含锌、镉、镍、镍高的特性进行了分别回收的系统研究。着重从热力学理论上进行了分析，并经过大量实验研究得到如下结论：

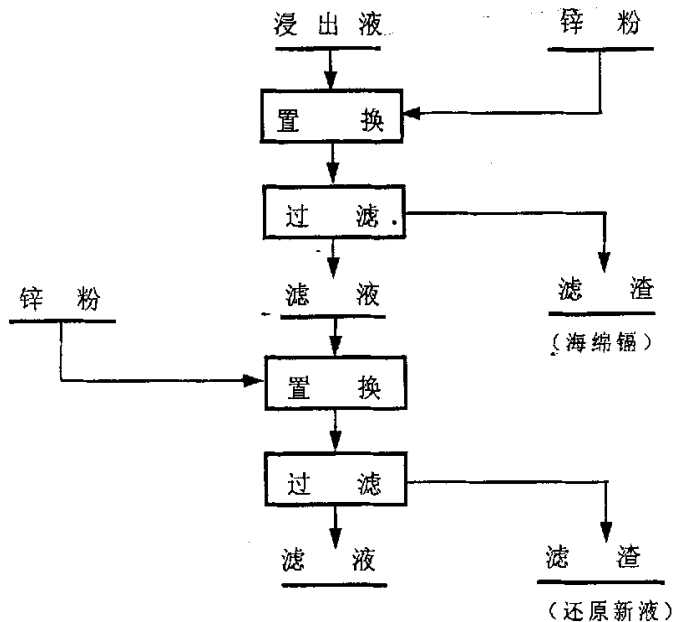
### 1. 工艺流程



2. 硫酸浸出过程分别进行了一段浸出实验和二段浸出实验研究。一段浸出实验分别考察了温度，时间，硫酸用量对浸出率的影响，发现随着硫酸用量的增加，锌，钴，镍，镉等的浸出率随着增加；而温度和搅拌时间对浸出率的影响不明显。通过实验得出最佳浸出条件为：液固比：2.5：1，浸出温

度：80℃，硫酸用量为理论量 1.4 倍，浸出时间 80min。在此条件下 Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率都在 98% 以上。二段浸出实验条件为：一段浸出保持终点 pH=5.0 左右，二段浸出保持终点 pH=0.5 左右，一段浸出液固比为 2.5:1，硫酸用量为理论量 0.5 倍，浸出温度 60℃，浸出时间 1h；二段浸出硫酸用量为一段浸出液理论量的 1.4 倍，液固比、时间、温度与一段的相同。在此条件下 Zn、Cd、Co、Ni 的浸出率也在 98% 以上。

3. 锌粉置换除镉温度和置换时间采用了经验数据，只考察了锌粉用量的影响。且为了锌粉的循环利用，实验采用如下工艺流程。通过实验研究，得出最



佳置换条件为：一段条件：50℃，锌粉用量为理论量 0.8 倍，搅拌时间 40min；二段条件：45℃，锌粉用量为理论量(按浸出液计算)0.6 倍，搅拌时间 40min。Cd 的置换率达 99%，Co 和 Ni 的损失率分小于 10%和 15%。

4. 过硫酸钠氧化沉钴过程分别考察了温度，时间，过硫酸钠用量对沉钴率的影响。得到最佳的氧化条件：80℃，过硫酸钠为理论量 8 倍，分四次加入，每次加入后搅拌 10min，加完后用氢氧化钠中和至 pH=5.0~5.2，再搅拌 80 min。在此条件下渣中钴的含量为 18.037%，可以作为富钴渣进一步提钴制取钴产品，镍的损失率很小，渣中含镍只有 0.093%。
5. 锌粉置换除镍过程分别考察了温度，时间，锌粉用量对镍置换率的影响。得到最佳置换条件：80℃， $Sb_2O_3$ 、 $CuSO_4$  浓度分别为 50mg/L，锌粉用量为

理论量 40 倍，隔 30min 加稀硫酸调节 pH=4.0 左右，搅拌时间 3h。在此条件下渣中镍的含量为 4.916%，可以作为富镍渣进一步提镍制取镍产品。

## 参考文献

- [1] 魏昶, 王吉坤.湿法炼锌理论与应用, 昆明: 云南科技出版社, 2003
- [2] 梅光贵, 王德润, 周敬元等.湿法炼锌学, 长沙: 中南大学出版社,2001
- [3] 《有色金属提取冶金手册》编委会,有色金属提取冶金手册,锌镉铅秘卷, 北京: 冶金工业出版社,1992, 10
- [4] 谢高阳等, 无机化学丛书, 北京: 科学出版社, 1996, 5
- [5] 印永嘉 主编,物理化学简明手册,北京,高等教育出版社,1998,10
- [6] 东北工学院, 锌冶金,冶金工业出版社, 1978.8
- [7] 刘大星, 等 锌湿法冶金技术的国内外现状及发展趋势[C].有色金属,2001, 专辑.
- [8] Ф.М.罗斯库托夫著,曾广洗 刘宗志 译 刘宗志 校,铅锌冶金学,北京,冶金工业出版社,1960,4
- [9] 《铅锌冶金学》编委会编, 铅锌冶金学,北京,科学出版社,2003
- [10] 陆莹. 杂质对锌电积阴极过程影响的机理研究. 昆明理工大学硕士论文. 2004
- [11] 杨显万, 沈庆峰等. 微生物湿法冶金, 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [12] 邱定藩主编,有色金属科技进步与展望——纪念《有色金属》创刊 50 周年,北京,冶金工业出版社,1999,12
- [13] 赵天从, 重金属冶金学(下册),北京,冶金工业出版社,1981,34
- [14] 绪方喜显, 坂田政民, 彦岛制炼(株)の亚铅制炼[J].资源と素材, 1993, 109 (12) :1039
- [15] 日本金属学,有色金属冶金学,冶金工业出版社,1988.8
- [16] H.Y.索恩、D.B.乔治、A. D 曾凯尔等编,包晓波、邓文基等译, 黄其兴校, 硫化矿冶金的进展, 北京, 冶金工业出版社, 1991, 9
- [17] 杨显万, 邱定藩. 湿法冶金, 北京: 冶金工业出版社, 1998
- [18] 马进, 陈利春, 秦永宏. 锌粉置换除钴的研究及应用, 有色冶炼, 2002, (1): 30-32
- [19] 蒋新宇, 周春山. 高钴硫酸锌溶液中钴的分离研究, 有色矿冶, 2001, 17 (6)

- [20] 赵廷凯, 唐谟堂. 湿法炼锌净化钴渣新处理工艺[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(4): 371-375
- [21] 姜澜, 王德全, 戴军等. 降低砷净液除钴的锌粉消耗. 有色金属, 2003, 55(1): 90~91
- [22] 宁模功, 郭媛, 马进. 硫酸锌溶液的净化. 有色冶炼, 1999, 28(4): 27
- [23] 徐鑫坤, 魏昶. 锌冶金学, 昆明: 云南科技出版社, 1996
- [24] Boyan S. Boyanov, Victoria V. Konareva, Nikolai K. Kolev, 2004. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy* 73, 163-168.
- [25] Amy Nelson, 1998. Novel activators in cobalt removal from zinc electrolyte by cementation, Montreal: McGill University, 38~40.
- [26] Jari Nasi, 2004. Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process. *Hydrometallurgy* 73, 123-132.
- [27] V. van der Pas, D.B. Dreisinger, 1996. A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy* 43, 187-205.
- [28] A. Nelson, W. Wang, G. P. Demopoulos, G. Houlachi, 2000, The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* 20, 325-356.
- [29] Trina M. Dreher, Amy Nelson, George P. Demopoulos, Dimitrios Filippou, 2001. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy* 60, 105-116.
- [30] Satoshi Yamashita, Masakazu Okubo, Sakichi Goto, Kyoshu Hata, 1997. Purification of zinc leaching solution-mechanism of removal by zinc dust with arsenious oxide and copper ion. *Metallurgical Review of MMIJ*, 14(1), 37-52.
- [31] Takeshi Ohgai, Shin-ichi Heguri, Hisaaki Fukushima, 1998. Mechanism of the high removal rate of cobalt in conventional cementation by zinc dust with arsenic oxide in the presence of cupric ions. *Proceeding of the third international conference on hydrometallurgy*. Beijing: International Academic Publishers, 79~86.

- [32] Fischer-Bartelk, C., Lange, A. and Schwabe K., 1969. Klärung der Ursachen für die Schwierigkeiten der Kobalt- und Nickelentfernung aus Zinksulfatelektrolyten durch Zinkstaubzementation. *Electrochim. Acta*, 14, 829-844.
- [33] S.G. Fountoulakis, 1983. Studies in the cementation of cobalt with zinc in the presence of copper and antimony additives. Columbia University.
- [34] M.Karavasteva, 2001. The effect of certain surfactants on the cementation of cobalt from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper or antimony. *Canadian Metallurgical Quarterly* 40(2), 179-184.
- [35] Oluf B  $\phi$  ckman, Terje  $\phi$  stvold, 2000. Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy*. 54,65-78
- [36] 阎江峰, 硫酸锌溶液深度净化除钴的现状与展望, 云南冶金, 1997(5), 34-36
- [37] 刘中清, 唐谟堂, 硫酸锌溶液低温铈盐除钴研究, 湿法冶金, 1999(12) 22-24
- [38] 王德全, 林茂森, 砷净液和铈净液除钴的进展, 有色金属(冶炼部分) 1995 (4), 9-11
- [39] 李林波, 洪涛等. 从湿法炼锌除钴渣的浸出液中分离钴的研究, 有色金属: 冶炼部分, 2004(3):13~15
- [40] 蓝德军, 张旭等. 锌湿法冶金厂产高渣处理新方法研究, 四川有色金属, 2002, (4), 24~27
- [41] 郭天立, 杨如中等. 利用  $\beta$ -萘酚回收铈盐净化钴渣的研究, 有色矿冶, 2002, 12, 18(6):19~24
- [42] 宁模功, 张允恭. 从湿法炼锌工艺产出的钴镍渣中回收铈, 湿法冶金, 2002, 21(1):39~45
- [43] 卢国俭等. 钴渣的综合利用研究, 有色金属: 冶炼部分, 2004(1):9~12
- [44] 赵廷凯, 氨法处理湿法炼锌净化钴渣制取锌粉和回收钴[D], 长沙: 中南大学, 2001
- [45] Yan Wang, Chunshan Zhou. Hydrometallurgy process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, Volume 63, Issue 3, March 2002, Pages 225~234



- [46] 雷霆. 低品位钴铁生产氧化钴的浸出净化方法研究. 昆明理工大学学报, 1998, 23(3), 121~126
- [47] 王开毅, 蔡春林. 钴渣氨浸工艺的研究. 稀有金属, 2001, 25(4):312~314
- [48] 王玉棉, 侯新刚. 湿法炼锌净化渣处理工艺的实验研究, 甘肃工业大学学报, 2002, 28(1):32~34
- [49] 蒋金龙, 汪模辉. 一种含钴废矿渣的生物浸出初步研究, 矿产综合利用, 2003(1):42~45
- [50] 杜清枝, 杨继舜. 物理化学, 重庆:重庆大学出版社, 1997
- [51] Marcel Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, NACE International Cebeleor.
- [52] 洪涛. 氧化沉淀法分离炼锌除钴渣中锌钴的研究, 中南工业大学硕士论文.

## 致 谢

论文经历近三年多的时间终于完成了，在此期间，很多人给与尔多方面的支持和帮助，可以说，没有这些人支持和帮助就不会有这本论文的完成，所以在论文结束的时候对这些曾经和一直帮助支持我的人士致以衷心的感谢。

首先应该感谢的就是我的两个硕士导师——谢刚教授和杨大锦高工，他们从学习到生活都给予了我很大的关心和帮助，为我能安心地学习和工作提供了很多便利条件，并悉心指导我顺利完成整个实验。特别感谢我的博士导师王吉坤教授，在我提前攻读博士期间能对我完成硕士论文的最后工作给予理解和支持。因整个实验过程基本是在冶金集团总公司技术中心进行的，所以在这里我要特别感谢技术中心的陈加希主任、阎江峰主任在整个实验过程中给予的支持和帮助，同时感谢技术中心的彭建蓉高工，徐亚飞高工，廖元双工程师和李永刚工程师，他们为我的实验顺利进行提供了许多便利条件，尤其是彭建蓉高工给予了热心的指导。

还要感谢的是同门师兄弟和师姐妹，他们在论文的撰写、资料检索和数据的采集等方面给予了大力协助，三年的时光我们建立了深厚的兄弟姐妹情谊。当然也不能忘记感谢我的同窗好友李艳，张永奇，熊飞等等。

最后感谢远在家乡辛勤耕作的父母亲人，他们在近三十年的时间里一直无怨无悔地支持我，鼓励我，毫不夸张地说，没有他们就没有我的今天，还有特别感谢我的丈夫，他对我的学习和实验工作给予了很大的支持和帮助。他们都是我的坚强后盾，也是我奋发向上的动力，我将以更好的成绩回报他们。

再次向帮助我、支持我的人们致以深深的谢意。

刘春侠

2005年6月8日

## 硕士期间发表论文

- 1、刘春侠，谢刚.相转移法制备纳米级  $\text{LiNiO}_2$  电池材料的研究.有色矿冶.2004,20,114:41~43
- 2、Liu Chunxia,Xie Gang,Wang Jikun,Yang dajin.Study on behaviors of the Co-Ni residue from purification of zinc hydrometallurgy in PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGY AND MATERIALS OF NON-FERROUS METALS AND ALLOYS. 2004,9.129~134
- 3、刘春侠，谢刚，王吉坤，杨大锦.处理锌湿法净化钴镍渣的实验研究.有色金属(冶炼部分).2006,6.(已录用).