

含镉烟灰酸浸处理中提高镉浸出率的试验研究

王雷^{1,2} 张桢楠^{1,2} 杨国洮¹ 张峰¹

(1. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264109;
2. 烟台市金铜精矿清洁冶炼重点实验室, 山东烟台 264109)

[摘要] 铅冶炼系统入炉物料中含有少量镉,经熔炼炉熔炼后,大部分镉进入烟灰中,烟灰中含镉量为10%~20%。研究采用酸浸法浸出镉,浸出渣返铅冶炼系统,富镉液加入锌粉置换制取海绵镉,置换后液返电积锌系统回收锌。考察了含镉烟灰酸浸时硫酸酸度、反应温度、反应时间、液固比和搅拌速度等因素对镉和锌浸出率的影响。试验结果表明,在硫酸酸度为50 g/L,液固比为5:1,反应温度50℃,反应时间2.0 h,搅拌速度70 r/min的条件下,含镉烟灰中镉的浸出率为95.24%,镉浸出效果较好。生产实践表明:采用上述最佳试验条件,含镉烟灰中镉和锌浸出率稳定在95%以上,制取的海绵镉纯度95%以上。

[关键词] 镉烟灰;酸浸法;海绵镉;浸出率

[中图分类号] TF812; TF819.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)02-0051-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.02.009

0 前言

含镉烟灰来源于铅冶炼企业熔炼车间电收尘器收集的烟尘,含镉量为10%~20%,简称“镉烟灰”^[1-3]。其化学成分复杂,还含有Ag、Pb、As、Zn、S等多种有价元素。镉属于剧毒、致癌元素,对环境及人体的危害不可逆转;同时镉是制备彩色颜料、镍-镉电池等材料的重要原料^[4-6]。考虑到镉的危害及用途,资源化和无害化处置镉烟灰,具有重大的经济效益和环保意义。

镉烟灰传统处置方式是经圆盘制粒后,直接返回熔炼炉熔炼,镉在系统中不断循环富集,当烟灰中镉含量过高时,烟灰发红、发黏,镉没有形成开路处理,影响熔炼炉的正常生产^[7-9]。另外镉烟灰颗粒直径小,易被风吹到周围土壤和大气中,影响周边环境和身体健康。

镉烟灰中的镉主要以硫酸镉形式存在,锌以氧化锌和少量硫酸锌形式存在^[11-13]。湿法浸出法主要利用硫酸镉溶于水的特性,将镉烟灰进行水浸处理,虽然镉的浸出率较高,但有价金属锌的浸出率较低,导致锌、铅分离效果差,锌得不到有效回收。曲超等^[10]采用水浸、中和沉淀等工艺过程处理镉烟灰,Cd的浸出率为88.51%,Zn的浸出率为62.37%,约40%的锌和铅混合返铅火法熔炼系统,造成锌的回收率偏低。

在硫酸体系下,硫酸镉、硫酸锌易溶于溶液中,氧化锌与硫酸反应生成硫酸锌,因此,采用酸浸法处理镉烟灰能够实现镉、锌的高效浸出。山东某冶炼企业采用酸浸法处理铅冶炼系统产出的镉烟灰,产出的浸出渣返铅冶炼系统,浸出液加入锌粉置换制取海绵镉,还原后液返锌电积系统回收锌。本文对酸浸法浸出镉、锌进行考察,以期将镉和锌的浸出率提高至95%以上,为镉烟灰的处理提供重要的支撑依据。

1 试验部分

1.1 原料

镉烟灰取自山东某冶炼公司铅冶炼系统,主要化学成分见表1,其他主要试剂和药品为硫酸(分析纯)。

1.2 试验原理与方法

加入稀硫酸后,镉烟灰中的硫酸镉和硫酸锌溶解在稀硫酸中,氧化铅和氧化锌与硫酸反应分别生成硫酸铅与硫酸锌。主要的化学反应式见式(1)~(2)。

[收稿日期] 2023-09-15

[作者简介] 王雷(1989—),男,山东临沂人,硕士,工程师,主要研究方向为冶金、化工工艺研究。

[引用格式] 王雷,张桢楠,杨国洮,等.含镉烟灰酸浸处理中提高镉浸出率的试验研究[J].绿色矿冶,2024,40(2):51-54.

WANG Lei, ZHANG Huinan, YANG Guotao, et al. Experimental study on improving cadmium leaching rate in acid leaching treatment of cadmium-containing soot[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(2): 51-54.

表1 镉烟灰主要化学成分

元素	Au*	Ag*	Pb	Zn	Fe	Cu	S	As	Bi	Sb	Cd
含量	1.04	123.7	37.91	4.21	0.11	0.068	9.50	2.10	1.41	0.10	18.24

注: * 单位为 g/t。



取 20 g 镉烟灰加入到 100 mL 烧杯中,放入水浴锅中加热,按一定液固比加入水,按一定酸度加入硫酸,在一定搅拌速度下反应一段时间后过滤,滤渣烘干,滤渣、滤液取样分析。富镉液依次经过硫酸亚铁除砷、双氧水氧化除铁和锌粉置换得到海绵镉,除砷铁渣和氧化除铁渣送铅火法冶炼系统配矿;置换后液进入电积锌系统经过除杂回收锌。镉烟灰处理工艺流程如图 1 所示。

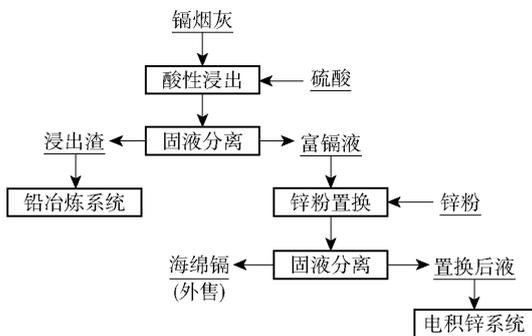


图1 镉烟灰酸浸工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 酸度对镉和锌浸出率的影响

取镉烟灰质量 20 g,控制液固比 5:1,搅拌速度为 70 r/min,在温度 50 ℃ 条件下反应 2 h,考察酸度对镉和锌浸出率的影响,结果如图 2 所示。

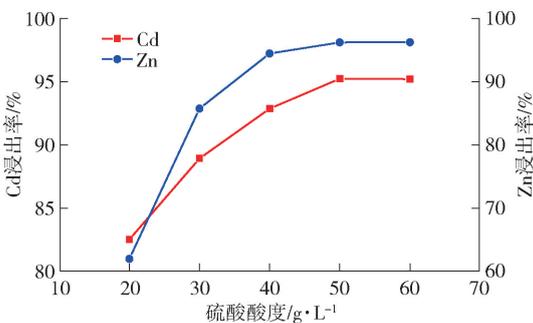


图2 酸度对镉和锌浸出率的影响

如图 2 所示,随酸度的增大,镉和锌浸出率先增大后趋于稳定;当酸度为 50 g/L 时,镉浸出率为 95.24%,锌浸出率为 96.23%;继续增加硫酸的用量,镉和锌浸出率均变化不大。硫酸用量过少时,会

影响氧化锌与硫酸的反应。综合考虑,为节约资源,选择酸度为 50 g/L 为宜。

2.2 液固比对镉和锌浸出率的影响

取镉烟灰质量 20 g,在酸度为 50 g/L,搅拌速度为 70 r/min,温度 50 ℃ 条件下反应 2 h,考察液固比对镉和锌浸出率的影响,结果如图 3 所示。

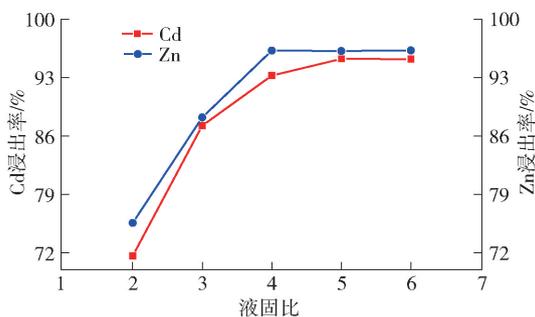


图3 液固比对镉和锌浸出率的影响

如图 3 所示,镉和锌浸出率随液固比增大而提高;液固比较小时,硫酸锌和硫酸镉为饱和溶液,影响镉和锌的浸出;当液固比增大至 5:1 时,镉浸出率为 95.24%,锌浸出率为 96.23%;继续增大液固比,因溶液中镉和锌未达到饱和溶液,基本反应完毕,镉和锌浸出率变化较小。综合考虑,选择液固比 5:1 为宜。

2.3 反应温度对镉和锌浸出率的影响

取镉烟灰质量 20 g,在酸度为 50 g/L,液固比 5:1,搅拌速度为 70 r/min 条件下反应 2 h,考察反应温度对镉和锌浸出率的影响,结果如图 4 所示。

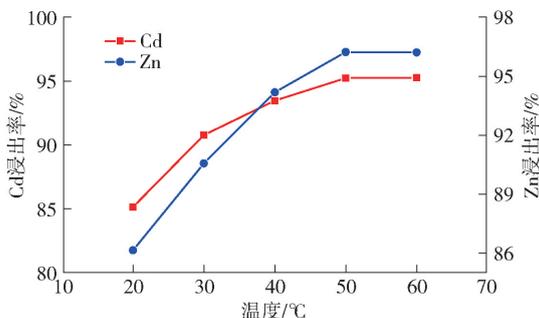


图4 反应温度对镉和锌浸出率的影响

由图 4 看出,随反应温度升高,镉和锌浸出率先升高后趋于稳定。反应温度为 50 ℃ 时,镉浸出率为 95.24%,锌浸出率为 96.23%。温度较低时,镉烟

灰中硫酸镉、硫酸锌溶于溶液较慢,氧化锌与硫酸反应较慢,反应不充分;随着温度升高,硫酸镉和硫酸锌快速溶于溶液中,氧化锌与硫酸反应速度加快,镉和锌浸出率提高;继续升高温度,镉和锌浸出率几乎无变化。综合考虑,选择温度 50 ℃ 为宜。

2.4 反应时间对镉和锌浸出率的影响

取镉烟灰质量 20 g,在酸度为 50 g/L,液固比 5:1,搅拌速度为 70 r/min,温度 50 ℃ 条件下反应一定时间,考察反应时间对镉和锌浸出率的影响,结果如图 5 所示。

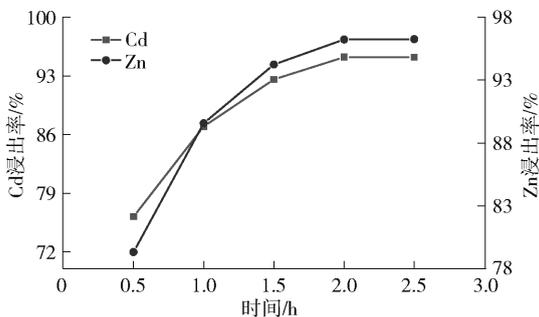


图5 反应时间对镉和锌浸出率的影响

如图 5 所示,镉和锌浸出率随反应时间延长而提高,反应时间较短时,镉烟灰中硫酸镉和硫酸锌未完全溶于溶液中,氧化锌与硫酸反应不充分;当反应时间为 2.0 h 时,镉浸出率为 95.24%,锌浸出率为 96.23%;继续延长反应时间,镉和锌基本反应完毕,浸出率变化不大。综合考虑,确定反应时间以 2.0 h 为宜。

2.5 搅拌速度对镉和锌浸出率的影响

取镉烟灰质量 20 g,在酸度为 50 g/L,液固比 5:1,温度 50 ℃ 条件下反应 2 h,考察搅拌速度对镉和锌浸出率的影响,结果如图 6 所示。

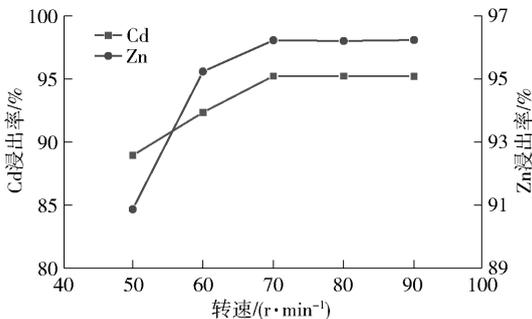


图6 搅拌速度对镉和锌浸出率的影响

如图 6 所示,随搅拌速度的增大,镉和锌浸出率先增大后趋于稳定。搅拌速度较低时,镉烟灰中硫酸镉和硫酸锌溶解速度较慢,氧化锌与硫酸分子碰撞次数较少,反应慢;当搅拌速度为 70 r/min 时,镉

浸出率为 95.24%,锌浸出率为 96.23%;继续增大搅拌速度,镉烟灰中硫酸镉和硫酸锌溶解速度快,氧化锌与硫酸分子碰撞次数多,反应快,基本反应完毕,镉和锌浸出率变化不大。综合考虑,确定搅拌速度以 70 r/min 为宜。

2.6 扩大稳定性验证测试

根据上述试验确定的适宜条件:镉烟灰质量 20 g,酸度为 50 g/L,控制液固比 5:1,搅拌速度 70 r/min,温度 50 ℃,反应时间 2 h,进行扩大试验,取镉烟灰 200 g,其他条件采用上述最优条件,进行 5 次重复试验,试验结果如图 7 所示。

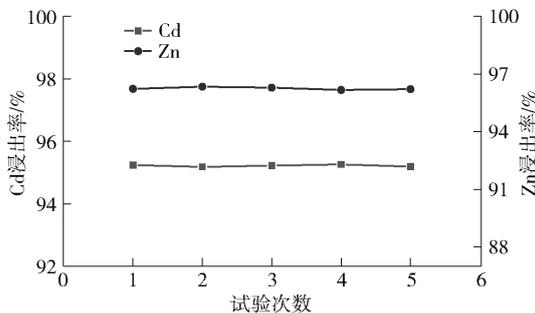


图7 扩大稳定性验证测试

由图 7 可知,5 次扩大稳定性验证测试的镉浸出率分别为 95.24%、95.18%、95.22%、95.26% 和 95.19%,均值为 95.22%,总体标准偏差为 0.03%;锌浸出率分别为 96.23%、96.34%、96.29%、96.17% 和 96.21%,均值为 96.25%,总体标准偏差为 0.06%。由此可知,采用此方法,镉和锌浸出率效果较好且稳定,镉浸出率达到 95% 以上,锌浸出率达到 96% 以上。

3 生产实践

目前,山东某冶炼公司镉烟灰处理按照试验得出的最佳条件运行,采用酸度为 50 g/L,液固比 5:1,搅拌速度 70 r/min,温度 50 ℃,反应时间 2 h,压滤后,压滤渣返铅冶炼系统,压滤液按照 50 g/L 加入锌粉,再次压滤,滤液返锌电积系统,滤渣洗涤低温烘干外售,分析数据见表 2。从表 2 可以看出,浸出液镉浓度均高于 35 g/L,镉和锌浸出率均高于 95%,海绵镉纯度均达到 95% 以上,表明此方法用于处理镉烟灰效果较好。

4 结论

采用酸浸法提高镉烟灰中镉和锌的浸出率是可行的。适宜条件下,镉烟灰中镉和锌的浸出率均在

表2 镉烟灰处理化验数据

元素	浸出液/g·L ⁻¹		海绵镉纯度/%	置换后液/g·L ⁻¹	
	Cd	Zn	Cd	Cd	Zn
样1	35.32	8.25	95.02	0.85	55.21
样2	35.11	8.15	95.32	0.69	54.38
样3	35.85	8.14	95.14	0.88	56.57
样4	35.47	8.23	95.09	0.72	55.84
样5	35.21	8.16	95.27	0.67	56.89

95%以上,得到的海绵镉纯度达到95%以上。相较于传统水浸方法,该方法的镉和锌的浸出率高,后液中的镉和锌易回收。方法简单高效,可用于从镉烟灰中回收镉、铅、锌等有价值元素。

[参考文献]

- [1] 姬宏图. 关于铅冶炼底吹炉烟灰镉金属回收试验研究[J]. 世界有色金属, 2017(2): 40-42.
- [2] 欧亚晖. 从铅冶炼底吹炉烟灰中回收镉的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2021, 37(5): 20-23.
- [3] 杨丹. 铜冶炼过程中金属镉元素的分布及控制工艺探析[J]. 铜业工程, 2022(1): 38-41.
- [4] 刘树琴. 从铅锌烧结电收尘烟灰中提取镉[J]. 有色金属(冶炼部分), 1997(5): 9-11.

- [5] GODT J, SCHEIDIG F, GROSSE-SIESTRUP C, et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health[J]. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 2006, 1(1): 1-6.
- [6] 赵红梅, 张殿彬, 叶春香. 锌冶炼铜渣中有价金属综合回收技术研究[J]. 世界有色金属, 2022(10): 31-34.
- [7] 王雷. 铜冶炼电尘灰综合回收处理工艺研究[J]. 烧结球团, 2020, 45(4): 77-82.
- [8] 向红霞, 罗琳, 薛伟. 冶锌废渣中铜锌镉的湿法回收试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2009, 29(1): 38-39, 70.
- [9] 袁城. 旋流电积技术从铜镉渣中综合回收金属的试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [10] 曲超, 陈涛, 崔其磊. 炼铅底吹炉烟灰中镉的回收工艺研究[J]. 黑龙江冶金, 2016, 36(5): 14-15.
- [11] 张文娟, 马保中, 王成彦. 含镉烟灰在酸性介质中的浸出行为及过程优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 162-171.
- [12] BERNARD A, LAUWERYS R. Effects of cadmium exposure in humans[J]. Cadmium, 1986: 135-177.
- [13] SAVIC R, ONDRASEK G, JOSIMOV-DUNDJERSKI J. Heavy metals in agricultural landscapes as hazards to human and ecosystem health: a case study on zinc and cadmium in drainage channel sediments[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(3): 466-470.

Experimental Study on Improving Cadmium Leaching Rate in Acid Leaching Treatment of Cadmium-Containing Soot

WANG Lei^{1,2}, ZHANG Huinan^{1,2}, YANG Guotao¹, ZHANG Feng¹

(1. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China;

2. Yantai Key Laboratory of Gold and Copper Concentrate Clean Smelting, Yantai 264109, China)

Abstract: There is a small amount of cadmium in the materials in the lead smelting system, and most of the cadmium enters the soot after smelting in the smelting furnace, and the soot contains about 10% ~ 20% cadmium. In this study, cadmium was leached by acid leaching, and the leach residue was returned to lead smelting system. Sponge cadmium was prepared by adding zinc powder to cadmium-rich solution, and zinc was recovered by electrodeposition system after replacement. The effects of sulfuric acid acidity, reaction temperature, reaction time, liquid-solid ratio and stirring speed on the leaching rate of cadmium and zinc were investigated. The results show that under the condition of sulfuric acid acidity of 50 g/L, the liquid-solid ratio of 5:1, the temperature of 50 °C, reaction time of 2.0 h, the stirring speed of 70 r/min, the cadmium leaching rate of cadmium-containing soot is 95.24%, cadmium leaching effect is good. Using the above optimum test conditions, the production practice shows that the leaching rate of cadmium and zinc in cadmium ash are stable above 95%, and the purity of cadmium in sponge is above 95%.

Key words: cadmium soot; acid leaching; sponge cadmium; leaching rate