

引用格式:陈霞,谢雪珍,李宏钱,等. 超声辅助电积法回收铜镉渣中镉、锌的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2):56–62.
CHEN Xia, XIE Xuezheng, LI Hongqian, et al. Study on recovery of cadmium and zinc from copper-cadmium-bearing slag by ultrasonic-assisted electrowinning[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2):56–62.

超声辅助电积法回收铜镉渣中镉、锌的试验研究

陈霞, 谢雪珍, 李宏钱, 刘芯余

(广西科技师范学院, 广西 来宾 546199)

[摘要] 采用电积置换法回收铜镉渣中镉时,电积过程会产生漂浮海绵镉,导致镉回收效率低,且不利于后续的压团冶炼。本文在分析镉电积的原理基础上,利用超声波的空化作用,进行了超声波辅助镉电积试验,考察了电流密度、温度、超声功率、阴阳极面积比和电积时间等因素对镉回收率的影响,得到以下主要结论。循环伏安测试结果表明,在硫酸盐体系中,电积可将电解液中的镉置换出来,且镉优于锌先电积析出,随着电积的进行,镉外层的锌会部分返溶;有无超声波辅助的镉电积对比试验表明,无超声波辅助时镉回收率为16.25%,且电积出的镉组织蓬松、孔隙多,易漂浮,180 W超声波辅助下镉回收率为25.11%,且电积出的金属镉致密,易掉落;单因素试验结果表明,在电流密度150 A/m²、温度35℃、超声功率240 W、阴阳极板面积比1:3、电积时间2.5 h条件下,浸出液中镉回收率能达到100%;不同温度的电化学试验表明,温度升高有利于镉的析出,而且析出的金属锌易被氧化溶解,金属镉难被氧化溶解,从而提高镉的回收率和纯度。

[关键词] 铜镉渣; 镉回收; 电积; 锌粉置换; 海绵镉; 超声波

[中图分类号] TF813; TF819.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0056-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.007

0 引言

镉污染会对生态环境造成严重的污染,人体接触到镉会出现中毒现象^[1],对人体健康产生巨大的危害,也造成一定程度的经济损失。据分析,镉污染67%来自于镉渣,其中铜镉渣是镉渣的主要来源^[2]。

铜镉渣是锌冶炼的副产物,据统计每生产1万t锌就产生1300 t的铜镉渣。2017年产生的铜镉渣

约有800万t^[3],一般来说,铜镉渣中含有25%~40% Zn、5%~10% Cu和10%~20% Cd。大量含Cd的废渣进入环境中,造成严重的污染。但是因为资金和技术的限制,大量铜镉渣未能得到及时有效处理。镉金属具有良好的延展性,易加工,被广泛应用于镉镍电池、颜料、涂料、合金、电镀等领域。所以,铜镉渣污染物的资源化利用和无害化处理受到了众多学者的关注。

目前镉回收常用的方法有酸浸法^[4-5]、氨浸法^[6]、电积置换法等^[7-14]。酸浸法原理简单,具有浸出速度快、回收金属多等优点,但浸出过程同时浸出多种金属,单独使用该方法达不到分离回收金属的目的。氨浸法用到铵盐和氨水等,试剂用量大,成本高,对设备的要求高,而且产生的废弃物后续处理困难,不利于工业化应用。电积置换法试剂用量小,原料成本低,具有分离效果好、效率高、能耗低的优点,但需要先将金属从铜镉渣中浸出,再利用电积置换方法进行回收。

本文作者所在团队采用酸浸法浸出金属,再用

[收稿日期] 2023-12-10 [修订日期] 2024-01-13

[录用日期] 2024-01-17 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 陈霞(2000—),女,本科,学生。

[通信作者] 谢雪珍(1983—),女,硕士,教授,主要从事金属的清洁生产、深加工及资源化利用。

[基金项目] 广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA159028);广西无机材料绿色制备与应用重点实验室(桂科AD20297139);来宾市金属材料加工与清洁生产重点实验室(来科能193301);广西科技师范学院青年科研创新团队项目(GXKS2020QNTD04);广西科技师范学院大学生创新创业训练计划项目资助(S202111546087);广西科技师范学院大学生创新创业训练计划项目资助(202211546009)。

电积置换法回收金属镉和锌,但前期研究发现^[9],电积置换法回收镉时,会产生漂浮海绵镉,导致镉回收效率低,且不利于后续的压团冶炼。由于超声波具有空化作用^[13,15],能够将置换产生的海绵镉中的气泡尽快破裂、逸出,使置换出来的海绵镉快速脱落,沉于反应容器底部,避免漂浮海绵镉的产生。为此,本文在浸出-电积置换的基础上增加了超声波辅助,并进行了试验研究。试验以铜镉渣一次浸出液为原料,以锌板为阳极,不锈钢网为阴极,组成电积装置,考察电流密度、温度、超声功率、阴阳极面积比和电积时间等因素对镉回收率的影响,并探究镉回收的机理。

1 试验

1.1 主要试验仪器

试验中用到的设备及仪器包括电热鼓风干燥箱(101-1 型)、数控超声波清洗器(KQ-300DE 型)、艾德克斯直流电源(60V/8A/180W 型)、原子吸收

分光光度计(AA-6300C 型)、扫描电子显微镜(捷克 TESCAN MIRA LMS)、X 射线荧光光谱分析仪(美国 Thermo Scientific ARL Perform'X)、电化学工作站(CT-3008)等。

1.2 铜镉渣原料分析及浸出试验

1.2.1 铜镉渣原料分析

铜镉渣,来源于广西来宾某冶炼企业。
对铜镉渣进行 X 射线荧光光谱分析,结果如表 1 所示。从表 1 看出,铜镉渣中的主要金属元素为锌、镉,还含有少量钠、镁、铁、锰等杂质。

1.2.2 电解液的制备

称取 1 kg 铜镉渣于 10 L 的反应釜中,按照液固比 6:1 加入 100 g/L 稀硫酸,升温至 85 ℃,机械搅拌,转速为 400 r/min,浸出反应 4 h,取出,离心分离,蒸馏水洗涤,甩干,此条件下锌浸出率达 92.12%,镉浸出率达 82.07%。在上述溶液中加入碳酸钙调 pH 值至 3.5,过滤,即得电积用浸出液,主要成分见表 2。

表 1 铜镉渣主要成分

Table 1 Main composition of Copper-cadmium slag %

元素	Zn	S	Cd	Cu	Na	Mg	Fe	Al	Mn	Pb
含量	30.74	9.62	18.69	7.62	1.06	0.846	0.586	0.386	0.493	0.362

表 2 电积用浸出液主要成分

Table 2 Main composition of leachate g/L

元素	Zn	Cd	Cu	Na	Mg	Fe	Al	Mn	Pb
含量	58.65	31.76	0.005	0.95	0.78	0.06	0.18	0.23	0.015

1.3 电积试验

1.3.1 有无超声波辅助的镉电积对比试验

在 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 电积用浸出液,以锌板为阳极,不锈钢网为阴极,组成电积装置,放入烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌水浴锅中,升温至 35 ℃,控制阴阳极面积比为 1:3,电流密度为 100 A/m²,异极距为 5 cm,微电流下进行电积置换反应1 h。

另取一份溶液,同样以锌板为阳极,不锈钢网为阴极,组成电积装置,烧杯置于超声清洗仪中,在 180 W 超声功率下,升温至 35 ℃,控制阴、阳极面积比为 1:3,电流密度为 100 A/m²,异极距为 5 cm,微电流下超声电积置换 1 h。

观察有无超声波辅助的镉电积试验现象,使用

原子吸收分光光度法测定浸出液电积分离前后镉浓度的变化,计算镉回收率,并对电积回收的镉金属进行 SEM 扫描电子显微镜测试。

1.3.2 超声辅助电积法回收镉试验

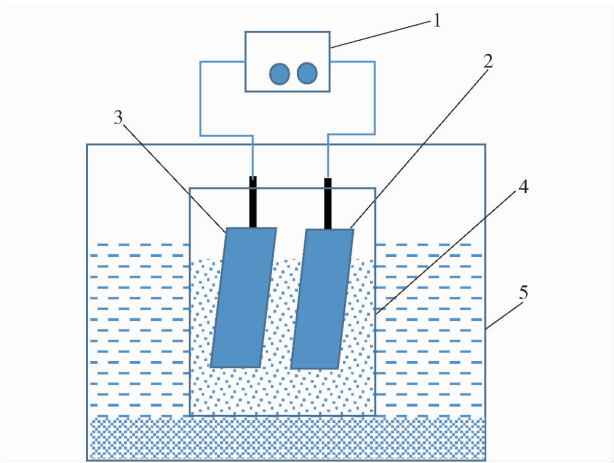
试验装置图如图 1 所示,试验流程如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试验证镉回收原理

从表 2 可以看出,杂质离子主要有 Zn²⁺、Cd²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Mn²⁺。从表 3 可看出,锌仅能将溶液中的 Cd²⁺ 置换出来,其他微量元素可忽略不计。

同时,为验证镉电积的机理,在温度 35 ℃、扫描速率 100 mV/s、扫描区间 -4 ~ 3 V 的条件下,对浸出液进行循环伏安测试,结果如图 3 所示。



1 - 直流电源; 2 - 锌板; 3 - 不锈钢网; 4 - 烧杯; 5 - 超声清洗仪

图 1 电积试验装置图

Fig.1 Diagram of electrodeposition experimental

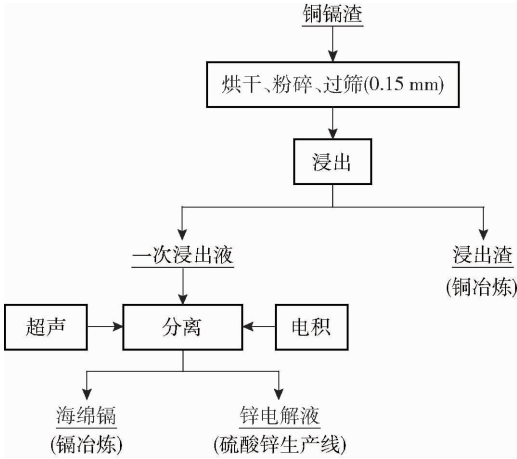


图 2 超声辅助电积法回收镉试验流程图

Fig.2 Flow chart of cadmium recovery with ultrasound-assisted electrowinning method

表 3 硫酸盐体系中金属的标准电极电势^[16]

Table 3 Standard electrode potentials of metals in aqueous solution V

金属电极	Zn^{2+}/Zn	Cd^{2+}/Cd	Na^{+}/Na	Mg^{2+}/Mg	Al^{3+}/Al	Mn^{2+}/Mn
电极电势	-0.762 8	-0.402 6	-2.714	-2.375	-1.66	-1.029

由图 3 可以看到,电位从 3 V 开始向负扫,电流略有上升,然后出现了一个较缓的电流平台,此时发生了锌置换金属镉的反应。继续负扫至 0 V 左右时,电流快速下降,镉开始电析出,并观察到持续有金属沉积在电极表面,负扫至 -1.2 V 左右出现镉的还原析出峰。负扫至 -2.0 V 左右出现锌的还原析出峰^[9]。回扫时,发现电流迅速增大,电极表面产生气泡,即溶液中的 H^{+} 得到电子生成氢

气。回扫至 1.5 V 时出现锌的氧化溶解峰,电极表面的金属开始溶解,电流快速下降。继续扫描有可看到电流有短暂上升,镉开始氧化溶解,通过循环伏安测试可知镉是优于锌先析出,同时,电流作用可使金属镉外层的锌溶解,可通过过程控制,提高金属镉的纯度。

2.2 有无超声波辅助的镉电积对比试验

无超声波辅助条件下,电积置换试验中镉回收率为 16.25%;在 180 W 超声波辅助条件下,电积试验中镉回收率为 25.11%。无超声波辅助时,置换出的镉附着在锌板上;在 180 W 超声辅助下,置换出的金属镉容易从锌阳极板脱落,沉积在容器底部。同时,从图 3 和图 4 的金属镉 SEM 图可以看出,无超声辅助时置换出的金属镉间隙较大、蓬松、孔隙多,容易漂浮在锌板周围,导致回收镉效率低;有超声波场辅助时置换出的金属镉致密、易掉落,能使溶液与电极充分接触,增加回收镉的效率。

2.3 回收分离镉单因素试验

本试验将电流密度、温度、超声功率、阴阳极板面积比和电积时间作为考察因素,探讨这 5 个因素对浸出液中镉回收率的影响。

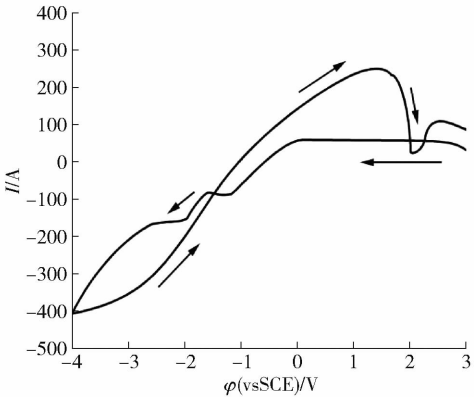


图 3 铜镉渣浸出液的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammety curve of primary leaching solution of copper-cadmium slab

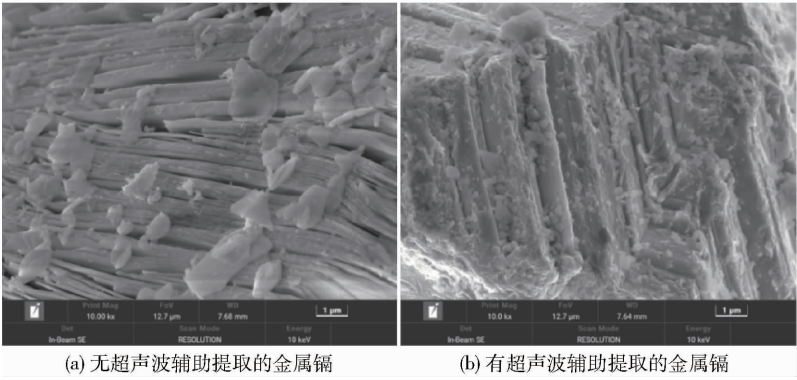


图 4 有无超声波辅助提取的金属镉 SEM 图

Fig. 4 SEM image of metal cadmium extraction with or without ultrasonic assistance

2.3.1 电流密度对镉回收的影响

固定试验条件异极距 5 cm、温度 35 ℃、阴阳极面积比 1:3、超声功率 180 W、电积时间 1 h、浸出液体积为 100 mL,考察不同的电流密度对浸出液镉回收率的影响,结果如图 5 所示。

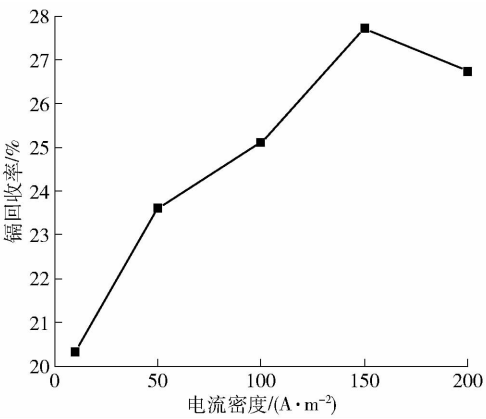


图 5 不同的电流密度对浸出液镉回收率的影响

Fig. 5 Effect of different current density on cadmium recovery of cadmium

由图 5 可知,镉回收率随着电流密度的升高而升高,在 150 A/m²时达到最高,然后开始下降。电流增大,单位面积内定向移动的电子数量增多,使 Cd²⁺ 快速得到电子析出,故镉回收率提高。但当电流密度过高时,锌电极更倾向于发生电溶解反应,参与置换 Cd²⁺ 的锌减少,电积效率下降,锌板损耗增大,而且电流密度增大,导致能耗增大、生产成本低。综合考虑,选择电流密度为 150 A/m²较适宜。

2.3.2 温度对镉回收的影响

为考察不同温度下的阳极反应机理,分别在 25 ℃、35 ℃ 和 45 ℃ 下进行循环伏安测试,扫描速率

为 100 mV/s,扫描区间为 -4 ~ 3 V;测试对象为硫酸镉 (Cd²⁺ 浓度为 31.76 g/L) 和硫酸铜 (Zn²⁺ 浓度为 58.65 g/L) 混合液,测试结果如图 6 所示。

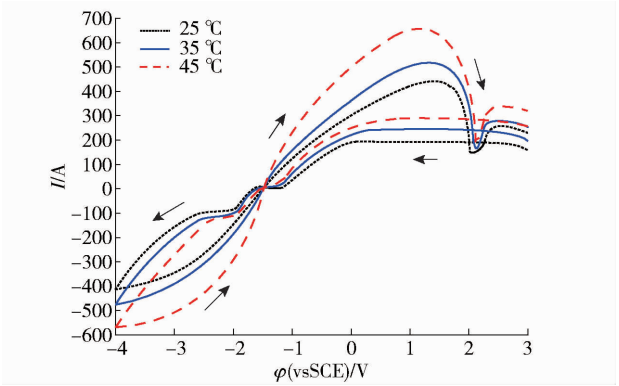


图 6 不同温度下铜镉渣浸出液的循环伏安曲线图

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of leaching solution of copper-cadmium slag at different temperatures

从图 7 可知,随着温度升高,初始电流增大,金属镉的初始析出电位正移。这是因为温度升高离子运动加快,反应速率加快,45 ℃ 时在 0.3 V 左右就开始有镉析出,25 ℃ 时在 0 V 左右才开始析出镉,这说明温度越高,越有利于镉的析出;回扫时,在 1.0 V 左右出现锌的氧化溶解峰,而且随着温度的升高溶解峰正移,这说明温度越高,金属锌越易被氧化溶解。回扫时,在 2.0 V 左右出现镉的氧化溶解峰,随着温度的升高负移,说明温度升高,析出的金属镉越难被氧化溶解,有利于提高镉的回收率和纯度^[9]。

固定试验条件阴阳极面积比 1:3、异极距 5 cm、电流密度 150 A/m²、超声功率 180 W、电积时间 1 h、

浸出液 100 mL, 考察不同的温度对镉回收率的影响, 结果如图 7 所示。

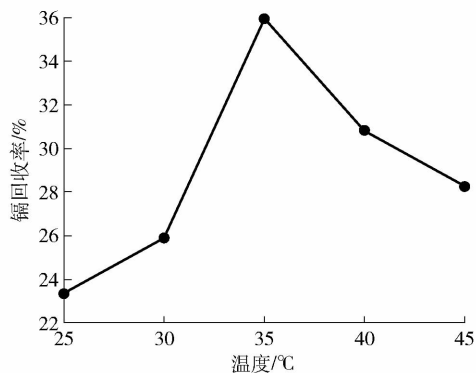


图 7 不同的温度对浸出液镉回收率的影响

Fig. 7 Effect of different temperature on the recovery of cadmium

由图 7 可看出, 温度升高镉回收率升高, 温度 35 °C 时达到最高, 后开始下降。温度的升高提高了离子的扩散系数, 从而能够促进离子加快运动速度, 消除了溶液中 Cd^{2+} 的浓度差, 提高了电积效率。但当温度超过 35 °C 时, 温度升高加速了锌板的自溶解反应, 在电积沉镉的同时易使锌被包夹在镉中, 锌电极变小, 沉积层变厚, 影响了电流效率, 镉回收率反而下降, 同时增加锌板的损耗。因此, 选择温度 35 °C 进行镉电积较为适宜。

2.3.3 超声功率对镉回收的影响

固定试验条件温度 35 °C、电流密度 150 A/m²、异极距 5 cm、阴阳极面积比 1:3、电积时间 1 h、浸出液 100 mL, 考察超声功率对浸出液镉回收率的影响, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着超声功率的增加镉回收率增加, 在 240 W 时达到最高, 后开始下降。超声波所提供的空化作用能够让镉团空隙中产生的气泡破裂, 金属镉团聚, 同时金属镉附着的锌溶解, 镉团掉落, 镉包锌现象减少, 金属镉纯度升高, 抑制了漂浮海绵镉的产生, 减少了海绵镉对 Zn 与 Cd^{2+} 置换反应的影响; 但随着超声功率增加, 使锌的自溶解反应加剧, 影响了镉与锌的置换反应, 降低了镉回收率, 另外过高的超声功率能耗也大。综合考虑, 选择超声功率为 240 W 较为适宜。

2.3.4 阴阳极板面积比对镉回收的影响

固定试验条件异极距 5 cm、温度 35 °C、超声功率 240 W、电流密度 150 A/m²、电积时间 1 h、浸出液

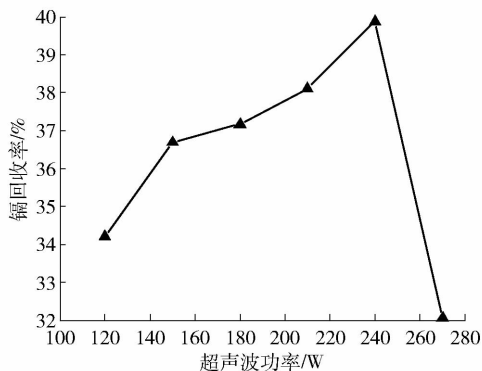


图 8 不同的超声功率对浸出液镉回收率的影响

Fig. 8 Effect of different ultrasonic power on the recovery of cadmium

100 mL, 考察阴阳极板面积比对浸出液镉回收率的影响, 结果如图 9 所示。

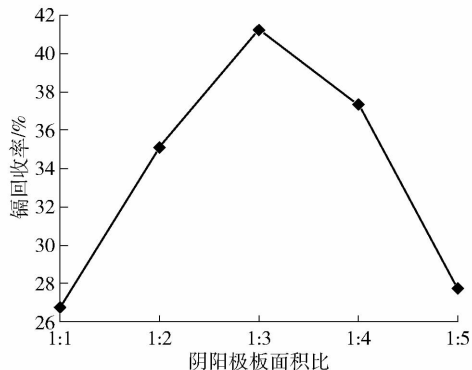


图 9 不同的阴阳极板面积比对浸出液镉回收率的影响

Fig. 9 Effect of area ratio of cathode to anode on the recovery of cadmium

由图 9 可知, 镉回收率先上升后下降, 在阴阳极板面积比为 1:3 时达到最高。因为参与反应的锌板面积增大, 反应效率增加, 使得镉回收率上升; 但当锌板面积过大时, 实际电流减小, 抑制了锌对镉的置换反应。同时, 考虑到锌板不仅参与置换反应, 自身还发生了溶解反应, 阳极面积过大会导致锌板的自溶解反应增加, 锌板损耗增加, 生产成本提高。综合考虑, 选择阴阳极板面积比为 1:3 较为适宜。

2.3.5 电积时间对镉回收的影响

固定试验条件温度 35 °C、阴阳极面积比 1:3、电流密度 150 A/m²、超声功率 240 W、异极距 5 cm、浸出液 100 mL, 考察电积时间对浸出液镉回收率的影响, 结果如图 10 所示。

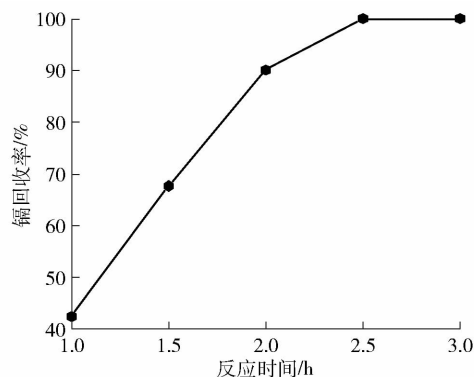


图 10 不同的电积时间对浸出液镉回收率的影响

Fig. 10 Effect of different reaction time on cadmium recovery

由图 10 可知,随着反应的进行,镉回收率总体呈增加趋势。电积时间为 2.5 h 时镉回收率达到 100%,后缓慢下降,这是因为随着电积时间的增加,易出现镉的氧化溶解,同时锌的自溶解反应加剧,锌板的损失量增加,不利于反应的进行。因此,选择电积时间为 2.5 h 较适宜。

3 结论

采用电积置换法回收铜镉渣中镉是目前较先进的方法,本文针对该方法在回收铜镉渣时电积过程产生漂浮海绵镉的问题,采用超声波辅助电积的方法进行了试验,考察电流密度、温度、超声功率、阴阳极面积比和电积时间等因素对镉回收率的影响,并探究镉回收的机理,得到以下主要结论。

1) 从硫酸盐体系电子对的标准电极电势看,电积能将溶液中的 Cd^{2+} 置换出来,而无法将主要杂质离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 电沉积下来,其他可置换出的微量元素由于含量过低,可忽略不计;循环伏安测试结果表明,镉优于锌先电积析出,随着电积的进行,镉外层的锌会部分返溶,有利于提高海绵镉的纯度。

2) 有无超声波辅助的镉电积对比试验表明,无超声波辅助时镉回收率为 16.25%,180 W 超声波辅助下镉回收率为 25.11%。对比分析产品镉 SEM 图,无超声辅助时电积出的金属镉间隙较大,组织蓬松、孔隙多,易漂浮,镉回收率低;有超声波辅助时,电积出的金属镉致密,易掉落,镉回收率高。

3) 根据单因素试验结果,超声辅助电积法回收镉的最佳条件为电流密度 150 A/m^2 、温度 35°C 、超声功

率 240 W、阴阳极板面积比 1:3、电积时间 2.5 h,在此条件下,浸出液中镉回收率能达到 100%。不同温度的电化学试验表明,温度升高有利于镉的析出,而且析出的金属锌易被氧化溶解,金属镉难被氧化溶解,从而提高镉的回收率和纯度。

[参考文献]

- [1] 王建芳,刘倩,孙强强. 精镉渣中有价金属分离技术研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(1):68-70.
WANG Jianfang, LIU Qian, SUN Qiangqiang. Study on separation of valuable metals in refined cadmium residue. [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(1): 68-70.
- [2] 詹杰,魏树和,牛荣成. 我国稻田土壤镉污染现状及安全生产新措施[J]. 农业环境科学学报,2012,31(7):1257-1263.
ZHAN Jie, WEI Shuhe, NIU Rongcheng. Advances of cadmium contaminated paddy soil research and new measure of its safe production in china: a review [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(7): 1257-1263.
- [3] 徐卫东,胡欣雷,汪维. 冶锌工业铜镉渣的综合回收与利用研究[J]. 冶金管理,2021(23):153-154.
XU Weidong, HU Xinlei, WANG Wei. Comprehensive recovery and utilization of copper and cadmium slag in zinc smelting industry [J]. China Steel Focus, 2021(23): 153-154.
- [4] 森维,孙红燕,彭林,等. 从铜镉渣中回收锌、镉、铜试验研究[J]. 湿法冶金,2015,34(1):29-31.
SEN Wei, SUN Hongyan, PENG Lin, et al. Recovery of zinc, cadmium and copper from copper-cadmium residue [J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(1): 29-31.
- [5] 杨启光. 湿法冶炼锌系统中金属镉的回收[J]. 世界有色金属, 2021(7):4-5.
YANG Qiguang. Recovery of cadmium in zinc hydrometallurgy system [J]. World Nonferrous Metals, 2021(7): 4-5.
- [6] 刘海洋,颜文斌,高峰,等. 铜镉渣常温常压氧化氨浸工艺研究[J]. 矿冶工程,2010,30(4):77-79,82.
LIU Haiyang, YAN Wenbin, GAO Feng, et al. Research on Oxidation ammonia leaching process of copper-cadmium slag under normal temperature and pressure [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(4): 77-79, 82.
- [7] 顾利坤,徐洪傲,李博,等. 铜镉渣酸浸液旋流电积提铜对比分析[J]. 化工进展,2021,40(5):2900-2908.
GU Likun, XU Hongao, LI Bo, et al. Comparative analysis of copper extraction from leachate of Cu-Cd residues by cyclone electrowinning [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2900-2908.
- [8] 徐洪傲. 氧化酸浸-旋流电积回收铜镉渣中有价金属铜的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2020.
XU Hong'ao. Study on recovery of valuable copper from cyclone electrowinning by oxidizing acid leaching and cyclone electrowinning [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

- [9] HU Q, YANG J, NAN T, et al. Study on the electrically enhanced process for cadmium removal by a pulse in asulfuric acid system [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 159: 944 – 952.
- [10] 张家玮,王夏阳,何静. 直流电协同锌板置换提镉的工艺实践 [J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 22 – 26, 96.
ZHANG Jiawei, WANG Xiayang, HE Jing. Technology practice of cadmium extraction by replacement of zinc plate synergized with direct current [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(5): 22 – 26, 96.
- [11] 杨建广,雷杰,彭思尧,等. 从铜镉渣浸出液中电加强置换提取镉 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2268 – 2275.
YANG Jianguang, LEI Jie, PENG Siyao, et al. Extraction of cadmium from leaching solution of Cu-Cd slag through electrically enhanced replacement process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2268 – 2275.
- [12] BO Y, WANG C, LI D, et al. Selective separation of copper and cadmium from zinc solutions by low current density electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(3): 533 – 536.
- [13] NAN T, YANG J, WANG W, et al. Process and anodic reaction mechanism of cadmium removal by ultrasonic coupled zinc electroreforcement in ammonia system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(9): 1967 – 1974.
- [14] 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.
YUAN Cheng. Study on Cyclone electrowinning of metals from copper and cadmium residue by Cyclone electrowinning [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [15] 周颖. 超声—电絮凝法处理农药废水试验研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
ZHOU Ying. The study on treatment of pesticide wastewater by ultrasonic-electroflocculation process [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [16] 何静,王夏阳,叶龙刚,等. 微电流作用下锌板电置换提镉新工艺 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(3): 711 – 716.
HE Jing, WANG Xiayang, YE Longgang, et al. A new process of electrical replacement for cadmium extraction by zinc plate under micro current [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(3): 711 – 716.

Study on recovery of cadmium and zinc from copper-cadmium-bearing slag by ultrasonic-assisted electrowinning

CHEN Xia, XIE Xuezen, LI Hongqian, LIU Xinyu

(Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin 546199, China)

Abstract: When the electrowinning displacement method is used to recover cadmium from Copper-cadmium-bearing Slag, the electrowinning process will produce floating sponge cadmium, which leads to low cadmium recovery efficiency and is not conducive to the subsequent briquetting and smelting. Based on the analysis of the principle of cadmium electrowinning, the experiment of ultrasound-assisted cadmium electrowinning was carried out by using the cavitation of ultrasonic. The effects of current density、temperature、ultrasonic power、area ratio of cathode to anode and electrowinning time on the recovery rate of cadmium were investigated, and the following main conclusions were obtained. The results of cyclic voltammetry test show that cadmium in the electrolyte can be replaced by electrodeposition in the sulfate system, and the precipitation of cadmium is better than the zinc, and zinc in the outer layer of cadmium will be partially dissolved in the progress of electrowinning; The comparison test of cadmium electrodeposition with and without ultrasonic assistance showed that, the recovery rate of cadmium was 16.25% without ultrasonic assistance, and the electrodeposited cadmium was fluffy, porous and easy to float. The recovery rate of cadmium was 25.11% with 180 W ultrasonic assistance, and the electrodeposited cadmium was dense and easy to fall off; The results of single factor experiment show that: the recovery rate of cadmium in leaching solution can reach 100% under the conditions of current density of 150 A/m², temperature of 35 °C, ultrasonic power of 240 W, area ratio of anode to cathode plate of 1:3, and electrowinning time of 2.5 h; The electrochemical experiments at different temperatures show that the increase of temperature is beneficial to the precipitation of cadmium, and the precipitated zinc is more easily oxidized and dissolved, cadmium is more difficult to oxidize and dissolve, thus improving the recovery rate and purity of cadmium.

Key words: copper-cadmium-bearing slag; cadmium recovery; electrowinning; zinc powder replacement; sponge cadmium; ultrasonic wave