



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114134330 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 04

(21) 申请号 202111561566.8

C22B 13/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 昆明冶金研究院有限公司

地址 650021 云南省昆明市圆通北路86号

(72) 发明人 付维琴 曲洪涛 刘俊场 顾利坤

牟兴兵 杨大锦 刁微之 付光

邹维 张特 翟忠标 李云

马绍斌 刘殿传 王坤 闫森

(74) 专利代理机构 云南律翔知识产权代理事务

所(普通合伙) 53219

代理人 谢乔良

(51) Int. Cl.

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 1/11 (2006.01)

C22B 17/00 (2006.01)

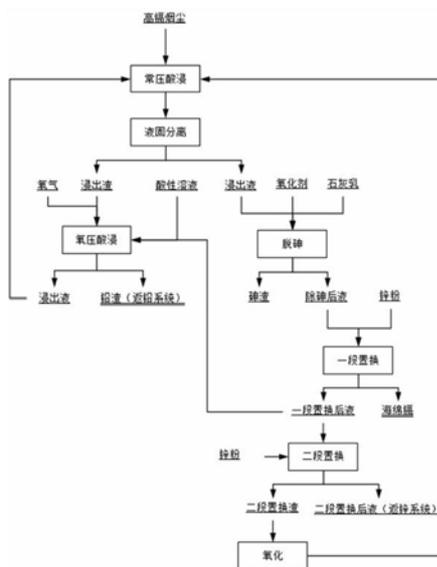
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种从高镉烟尘中回收镉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从高镉烟尘中回收镉的方法,属于有色金属冶炼行业。高镉烟尘经常压一氧压两段逆流酸浸,液固分离得到浸出液和铅渣。铅渣返回铅冶炼系统回收铅。浸出液净化除砷后加入锌粉置换产出海绵镉,并进一步产出粗镉、精镉;一段置换后液补充硫酸溶液后返回氧压酸浸,循环N次后,最后一次一段置换后液进行二段置换,二段置换后液返回常压酸浸。该工艺解决了铅锌冶炼行业烟尘中镉含量高,无法开路,而回用到生产流程导致镉不断富集这一难题。同时,本发明方法工艺简单,生产成本低,金属回收率高,不产生二次污染。



1. 一种从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于所述的从高镉烟尘中回收镉的方法包括两段逆流酸浸、净化除砷和置换沉镉步骤,具体包括:

A、两段逆流酸浸:

1) 将待处理高镉烟尘中加入液固体积比为(2~5):1的酸浸溶液进行常压酸浸,在温度40~80℃下搅拌浸出反应0.5~2.0h,液固分离得到常压浸出液a和常压浸出渣b;

2) 将常压浸出渣中加入酸浸溶液进行浆化后得到浆料c;

3) 将浆料c置于密闭高压反应釜中进行酸浸反应得到氧压浸出液d和氧压浸出渣e,氧压浸出液d返回常压酸浸步骤;控制过程反应条件为:温度80~160℃,氧气压力0.4~1.2MPa,反应时间为0.5~3.0h;

4) 将氧压浸出渣e用水洗涤2~3次后得到铅渣f,铅渣f返回铅冶炼系统回收铅;

B、净化除砷:在常压浸出液a中加入氧化剂反应10~30min,调节pH值为5.1~5.4继续反应1.0~3.0h,经液固分离得到砷渣g和除砷后液h;

C、置换沉镉:

1) 在除砷后液h中加入理论量0.80~0.95倍的锌粉,在温度40~55℃下反应20~45min得到海绵镉产品i和一段置换后液j;

2) 一段置换后液j返回氧压酸浸步骤,循环1~6次后,最后一次的一段置换后液中加入理论量1.05~1.5倍的锌粉,在温度40~55℃下反应20~45min得到二段置换渣k和二段置换后液l;

3) 二段置换后液l返回锌系统回收锌;二段置换渣k氧化后返回常压酸浸步骤。

2. 根据权利要求1所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于所述的高镉烟尘是镉主要以硫化物和氧化物形态存在的铅锌冶炼烟尘,烟尘含镉质量百分数为8~30%。

3. 根据权利要求1所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于A步骤1)中所述的酸浸溶液为质量浓度1~100g/L的硫酸溶液。

4. 根据权利要求1或3所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于所述的酸浸液可采用硫酸质量浓度为1~100g/L的氧压浸出液d。

5. 根据权利要求1所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于A步骤2)中所述的酸浸溶液为质量浓度1~100g/L的硫酸溶液。

6. 根据权利要求1所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于B步骤中所述的氧化剂为 $H_2O_2$ 、 $KMnO_4$ 、 $O_3$ 、 $O_2$ 中的一种或多种,氧化剂用量为理论用量的1.05~2.0倍。

7. 根据权利要求1所述的从高镉烟尘中回收镉的方法,其特征在于B步骤中所述的调节pH值是采用石灰乳调节。

## 一种从高镉烟尘中回收镉的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶炼领域,具体涉及一种从高镉烟尘中回收镉的方法。

### 背景技术

[0002] 镉是国民经济所需的重要有色金属之一,同时也是一种剧毒物质,是国家“三废”排放标准中严格控制的第一类有害物质之一。硫镉矿是主要的含镉独立矿物,镉大多数是以类质同象形式共生和伴生存在于锌矿、铅锌矿和铜铅锌矿石中,单独存在的情况很少。镉在浮选时主要进入铅锌精矿,在冶炼、焙烧时主要富集于烟尘或炉渣中。

[0003] 在铅锌冶炼过程中,原料中80~90%的镉富集在烟尘中。由于烟尘中含有大量的铅,铅主要以 $PbO$ 和 $PbSO_4$ 形式存在,因此,烟尘一般返回配料使用,镉未曾开路,在系统中不断富集,恶性循环。当烟尘含镉在20%以上时将熔炼造成一定影响,生产过程环保压力大。若不对其进行高效处理回收利用,不仅造成资源浪费,而且还对周边环境安全带来潜在污染风险。

[0004] 我国主要铅锌冶炼企业主要是将高镉烟尘并入锌酸法冶炼系统进行脱镉处理,但处理流程长,锌粉耗量大,镉分散流失到不同的废液以及多种冶炼渣中,形成二次污染,镉回收率约75%。目前,围绕含镉烟尘等含镉物料提镉工艺相关研究较多,主要集中在对含镉烟尘硫酸浸出液中镉的高效分离与富集方面,提出的方法主要有锌粉置换法、电积法、溶剂萃取法等。综合来看,上述提镉工艺各具特点,但提镉过程“流程长、效率低、锌粉耗量大、镉回收率低”等共性问题尚未解决,处理过程镉分散流失造成严重环境污染的风险始终存在。

[0005] 近年来,各铅锌冶炼企业处理的含镉高的原料不断增加,随原料进入生产系统的镉量也不断增加,镉的开路成了各铅锌冶炼企业的一块“心病”。因此,有必要寻找一种经济合理的处理方法来开路冶炼流程烟尘中的镉,实现镉烟尘的综合利用。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种从高镉烟尘中回收镉的方法。

[0007] 本发明的目的是这样实现的,所述的从高镉烟尘中回收镉的方法包括两段逆流酸浸、净化除砷和置换沉镉步骤,具体包括:

#### A、两段逆流酸浸:

1) 将待处理高镉烟尘中加入液固体积比为(2~5):1的酸浸溶液进行常压酸浸,在温度40~80℃下搅拌浸出反应0.5~2.0h,液固分离得到常压浸出液a和常压浸出渣b;

2) 将常压浸出渣中加入酸浸溶液进行浆化后得到浆料c;

3) 将浆料c置于密闭高压反应釜中进行酸浸反应得到氧压浸出液d和氧压浸出渣e,氧压浸出液d返回常压酸浸步骤;控制过程反应条件为:温度80~160℃,氧气压力0.4~1.2MPa,反应时间为0.5~3.0h;

4) 将氧压浸出渣e用水洗涤2~3次后得到铅渣f,铅渣f返回铅冶炼系统回收铅;

B、净化除砷:在常压浸出液a中加入氧化剂反应10~30min,调节pH值为5.1~5.4继

续反应1.0~3.0h,经液固分离得到砷渣g和除砷后液h;

### C、置换沉镉:

1) 在除砷后液h中加入理论量0.80~0.95倍的锌粉,在温度40~55℃下反应20~45min得到海绵镉产品i和一段置换后液j;

2) 一段置换后液j返回氧压酸浸步骤,循环1~6次后,最后一次的一段置换后液中加入理论量1.05~1.5倍的锌粉,在温度40~55℃下反应20~45min得到二段置换渣k和二段置换后液l;

3) 二段置换后液l返回锌系统回收锌;二段置换渣k氧化后返回常压酸浸步骤。

[0008] 本发明旨在解决长期以来铅冶炼系统镉金属无开路的问题,开发出一种成本低、环保、有效的高镉烟尘镉湿法开路的方法,处理后溶液能全部回用于铅锌冶炼流程中,不产生二次污染。

[0009] 为实现上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的:

所述的一种从高镉烟尘中回收镉的方法,包括以下步骤:

#### (1) 常压—氧压两段逆流酸浸

将高镉烟尘在液固体积质量比2:1~5:1,浸出温度40~80℃条件下,用氧压浸出液搅拌浸出0.5~2.0h,反应结束后,进行液固分离,得到常压浸出液和常压浸出渣;将常压浸出渣与硫酸质量浓度1~100g/L的酸性溶液按液固体积质量比2:1~6:1进行浆化配料,并置入密闭高压反应釜中进行酸浸反应,控制过程反应条件为:浸出温度80~160℃,浸出时间0.5~3.0h,氧气压力0.4~1.2MPa;反应结束后,降温卸压、液固分离得到氧压浸出渣和氧压浸出液,氧压浸出液返回常压酸浸,氧压浸出渣用水洗涤2~3次后即为铅渣,返回铅冶炼系统回收铅。

#### [0010] (2) 净化除砷

向常压浸出液中加入氧化剂,在温度60~90℃的条件下,反应10~30min,用石灰乳调节溶液pH值至5.1~5.4,反应1.0~3.0h,除砷反应结束后,进行液固分离,得到砷渣和除砷后液。

#### [0011] (3) 置换沉镉

向除砷后液中加入理论量0.80~0.95倍的锌粉,在温度40~55℃下,反应20~45min,置换得到海绵镉产品及一段置换后液;一段置换后液返回氧压酸浸,循环1~6次后,最后一次一段置换后液加入理论量1.05~1.5倍的锌粉,在温度40~55℃下,反应20~45min,得到二段置换渣和二段置换后液;二段置换后液返回锌系统回收锌;二段置换渣氧化后返回常压酸浸。

[0012] 优选的,步骤(1)中,高镉烟尘是镉主要以硫化物及氧化物形态存在的铅锌冶炼烟尘,烟尘含镉10~30%。

[0013] 优选的,步骤(1)中,铅渣中镉含量低于1%。

[0014] 优选的,步骤(2)中,氧化剂为 $H_2O_2$ 、 $KMnO_4$ 、 $O_3$ 、 $O_2$ 中的一种或多种,氧化剂用量为理论用量的1.05~2.0倍。

[0015] 优选的,步骤(2)或(3)中,除砷后液含砷低于1.0mg/L。

[0016] 优选的,步骤(3)中,海绵镉产品含Cd大于90%。

[0017] 优选的,步骤(3)中,二段置换后液含镉低于1.0g/L。

[0018] 本发明的有益效果:

(1) 该工艺可高效浸出高镉烟尘中的镉, 镉浸出率可达98%以上, 铅渣含镉在1%以下, 实现了铅锌冶炼系统中镉和砷的湿法开路。

[0019] (2) 相比传统的铅锌冶炼过程中镉回收工艺, 该方法工艺流程短, 环境污染小, 金属回收率可达到98%以上。

[0020] (3) 整个过程置换锌粉只用一次, 生产成本低, 经济效益显著。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明的工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步的说明, 但不以任何方式对本发明加以限制, 基于本发明教导所作的任何变换或替换, 均属于本发明的保护范围。

[0023] 本发明所述的从高镉烟尘中回收镉的方法包括两段逆流酸浸、净化除砷和置换沉镉步骤, 具体包括:

### A、两段逆流酸浸:

1) 将待处理高镉烟尘中加入液固体积比为(2~5):1的酸浸溶液进行常压酸浸, 在温度40~80℃下搅拌浸出反应0.5~2.0h, 液固分离得到常压浸出液a和常压浸出渣b;

2) 将常压浸出渣中加入酸浸溶液进行浆化后得到浆料c;

3) 将浆料c置于密闭高压反应釜中进行酸浸反应得到氧压浸出液d和氧压浸出渣e, 氧压浸出液d返回常压酸浸步骤; 控制过程反应条件为: 温度80~160℃, 氧气压力0.4~1.2MPa, 反应时间为0.5~3.0h;

4) 将氧压浸出渣e用水洗涤2~3次后得到铅渣f, 铅渣f返回铅冶炼系统回收铅;

B、净化除砷: 在常压浸出液a中加入氧化剂反应10~30min, 调节pH值为5.1~5.4继续反应1.0~3.0h, 经液固分离得到砷渣g和除砷后液h;

### C、置换沉镉:

1) 在除砷后液h中加入理论量0.80~0.95倍的锌粉, 在温度40~55℃下反应20~45min得到海绵镉产品i和一段置换后液j;

2) 一段置换后液j返回氧压酸浸步骤, 循环1~6次后, 最后一次的一段置换后液中加入理论量1.05~1.5倍的锌粉, 在温度40~55℃下反应20~45min得到二段置换渣k和二段置换后液l;

3) 二段置换后液l返回锌系统回收锌; 二段置换渣k氧化后返回常压酸浸步骤。

[0024] 所述的高镉烟尘是镉主要以硫化物和氧化物形态存在的铅锌冶炼烟尘, 烟尘含镉质量百分数为10~30%。

[0025] A步骤1)中所述的酸浸溶液为质量浓度1~100g/L的硫酸溶液。

[0026] 所述的酸浸液可采用硫酸质量浓度为1~100g/L的氧压浸出液d。

[0027] A步骤2)中所述的酸浸溶液为质量浓度1~100g/L的硫酸溶液。

[0028] B步骤中所述的氧化剂为 $H_2O_2$ 、 $KMnO_4$ 、 $O_3$ 、 $O_2$ 中的一种或多种, 氧化剂用量为理论用量的1.05~2.0倍。

[0029] B步骤中所述的调节pH值是采用石灰乳调节。

[0030] 下面以具体实施例对本发明做进一步说明：

#### 实施例1

本实施例采用的高镉烟尘为铅冶炼烟尘，其主要成分为：Zn 1.84%、Cd 16.86%、As 1.35%、Pb 45.75%、S 7.94%。

[0031] 将300.00g高镉烟尘在液固体积质量比3:1，浸出温度80℃条件下，用氧压浸出液搅拌浸出0.5h，反应结束后，进行液固分离，得到常压浸出液和常压浸出渣；将常压浸出渣与60g/L的硫酸溶液按液固体积质量比3:1进行浆化配料，并置入密闭高压反应釜中进行酸浸反应，控制过程反应条件为：浸出温度120℃，浸出时间2.0h，氧气压力0.8MPa；反应结束后，降温卸压、液固分离得到氧压浸出渣和氧压浸出液，氧压浸出液返回常压酸浸，氧压浸出渣用水洗涤3次后即铅渣，返回铅冶炼系统回收铅，该铅渣含铅65.76%、含锌0.078%、含镉0.82%。

[0032] 向常压浸出液中加入理论量1.2倍的 $H_2O_2$ ，在温度60℃的条件下，反应30min，用石灰乳调节溶液pH值至5.2，反应2.0h，除砷反应结束后，进行液固分离，得到砷渣和含砷0.74mg/L的除砷后液。

[0033] 向除砷后液中加入理论量0.95倍的锌粉，在温度50℃下，反应30min，置换得到含镉93.50%的海绵镉产品及一段置换后液；一段置换后液返回氧压酸浸，循环4次后，一段置换后液加入理论量1.2倍的锌粉，在温度50℃下，反应30min，得到二段置换渣和二段置换后液；二段置换后液返回锌系统回收锌；二段置换渣氧化后返回常压酸浸。

#### [0034] 实施例2

本实施例采用的高镉烟尘为铅冶炼烟尘，其主要成分为：Zn 1.84%、Cd 16.86%、As 1.35%、Pb 45.75%、S 7.94%。

[0035] 将300.00g高镉烟尘在液固体积质量比3:1，浸出温度60℃条件下，用氧压浸出液搅拌浸出1.0h，反应结束后，进行液固分离，得到常压浸出液和常压浸出渣；将常压浸出渣与45g/L的硫酸溶液按液固体积质量比4:1进行浆化配料，并置入密闭高压反应釜中进行酸浸反应，控制过程反应条件为：浸出温度140℃，浸出时间2.0h，氧气压力1.0MPa；反应结束后，降温卸压、液固分离得到氧压浸出渣和氧压浸出液，氧压浸出液返回常压酸浸，氧压浸出渣用水洗涤3次后即铅渣，返回铅冶炼系统回收铅，该铅渣含铅66.37%、含锌0.085%、含镉0.77%。

[0036] 向常压浸出液中加入理论量1.1倍的 $KMnO_4$ ，在温度60℃的条件下，反应30min，用石灰乳调节溶液pH值至5.2，反应2.0h，除砷反应结束后，进行液固分离，得到砷渣和含砷0.39mg/L的除砷后液。

[0037] 向除砷后液中加入理论量0.95倍的锌粉，在温度40℃下，反应45min，置换得到含镉92.78%的海绵镉产品及一段置换后液；一段置换后液返回氧压酸浸，循环4次后，一段置换后液加入理论量1.2倍的锌粉，在温度40℃下，反应45min，得到二段置换渣和二段置换后液；二段置换后液返回锌系统回收锌；二段置换渣氧化后返回常压酸浸。

#### [0038] 实施例3

本实施例采用的高镉烟尘为锌冶炼烟尘，其主要成分为：Zn 35.18%、Cd 10.79%、As 1.07%、Pb20.15%、S 14.65%。

[0039] 将300.00g高镉烟尘在液固体积质量比5:1,浸出温度80℃条件下,用氧压浸出液搅拌浸出0.5h,反应结束后,进行液固分离,得到常压浸出液和常压浸出渣;将常压浸出渣与80g/L的废电解液按液固体积质量比3:1进行浆化配料,并置入密闭高压反应釜中进行酸浸反应,控制过程反应条件为:浸出温度120℃,浸出时间2.0h,氧气压力0.8MPa;反应结束后,降温卸压、液固分离得到氧压浸出渣和氧压浸出液,氧压浸出液返回常压酸浸,氧压浸出渣用水洗涤3次后即成为铅渣,返回铅冶炼系统回收铅,该铅渣含铅66.12%、含锌0.59%、含镉0.56%。

[0040] 向常压浸出液中加入理论量1.2倍的 $H_2O_2$ ,在温度60℃的条件下,反应30min,用石灰乳调节溶液pH值至5.2,反应2.0h,除砷反应结束后,进行液固分离,得到砷渣和含砷0.89mg/L的除砷后液。

[0041] 向除砷后液中加入理论量0.95倍的锌粉,在温度50℃下,反应30min,置换得到含镉93.98%的海绵镉产品及一段置换后液;一段置换后液返回氧压酸浸,循环1次后,一段置换后液加入理论量1.3倍的锌粉,在温度50℃下,反应30min,得到二段置换渣和二段置换后液;二段置换后液返回锌系统回收锌;二段置换渣氧化后返回常压酸浸。

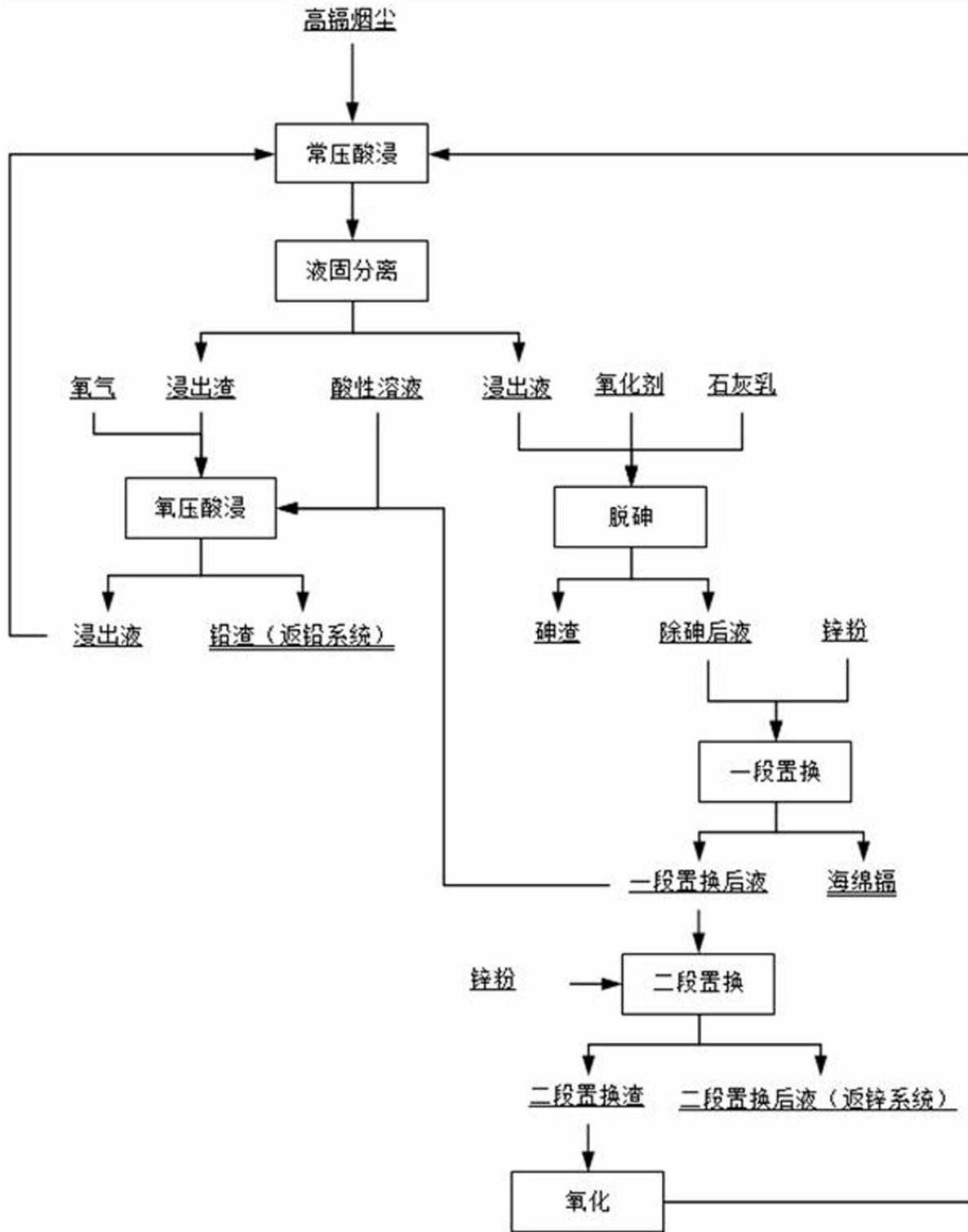


图1