



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104141046 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201410353135.6

审查员 王天天

(22)申请日 2014.07.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104141046 A

(43)申请公布日 2014.11.12

(73)专利权人 安阳市岷山有色金属有限责任公司

地址 455000 河南省安阳市龙安区马投涧乡何大岷村

(72)发明人 何秋安 何占源 何志军 何志刚
李全清 孙富有 刘维

(51)Int.Cl.

C22B 7/02(2006.01)

C22B 19/30(2006.01)

C22B 58/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法

(57)摘要

本发明涉及有色金属冶炼技术领域,具体涉及一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法,步骤一,含镉氧化锌烟灰分析,步骤二,高温挥发富集,步骤三,高镉烟灰浸出,步骤四,中性浸出渣浸出,步骤五,酸性浸出液萃取提镉,本发明工艺针对性强。采用本发明回收含镉氧化锌烟灰中镉、锌和铅等多种有价金属,确保镉、锌、铅有较高的回收率。

1. 一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法,其特征在于:包括如下的步骤:

步骤一,含镉氧化锌烟灰分析

含镉氧化锌烟灰中的主要成分的重量比为:Zn 30-60%、Pb 8-20%、F 0.1-1%、Cl 0.5-3%、In 0.01-0.2%;

步骤二,高温挥发富集

将步骤一中的含镉氧化锌烟灰在高温焙烧炉内,于温度800-1100℃条件下进行高温挥发,产出高镉烟灰和锌焙砂,所述高镉烟灰中锌、铅和镉的重量含量分别为:Zn 5-15%,Pb 10-20%,In 0.07-0.3%;锌焙砂中锌的重量含量为 50-70%,镉挥发率超过95%,全部的氟、氯、铅挥发进入高镉烟灰,锌挥发率低于10%;

步骤三,高镉烟灰浸出

将步骤二中的高镉烟灰在起始酸浓度为30-100g/L、温度为50-80℃、液固重量比为8-10:1条件下进行中性浸出0.5-2h,浸出终点pH 5.0-5.5,锌浸出率超过95%,产出中性浸出液和中性浸出渣,中性浸出液加入碳酸钠产出工业碳酸锌产品;

步骤四,中性浸出渣浸出

将步骤三中的中性浸出渣加入水和硫酸后进行酸性浸出,液固重量比为2-6:1,起始酸浓度为160-250g/L,浸出温度为50-80℃,浸出时间为0.5-3h,终酸浓度40-80g/L,镉浸出率超过95%,产出酸性浸出液和酸性浸出渣,酸性浸出渣含Pb 30-60%;

步骤五,酸性浸出液萃取提镉

所述酸性浸出液加入铁粉净化后,用含10-30%P204和70-90%磺化煤油组成的有机溶剂进行萃取,萃取的有机溶剂与酸性浸出液的体积比为1:4-8,浸出液酸度控制在 $[H^+]=0.5-2.0\text{mol/L}$,搅拌时间1-10min,镉萃取率超过95%,用酸度为4-8mol/L的盐酸溶液做反萃剂,在镉萃取有机相与反萃剂相比为10-15:1的条件下进行反萃,所得反萃液用锌板转换出粗镉,粗镉经电解后获得精镉。

2. 根据权利要求1所述的一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法,其特征在于:所述的步骤五中反萃过后的余液返回高镉烟灰中性浸出步骤三中处理,过量萃余液用石灰中和。

一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶炼技术领域,具体涉及一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法。

背景技术

[0002] 镉是一种极具工业开采价值的稀散元素,在地壳中无独立的矿床,多伴生于铅、锌等有色金属及铁等矿物中,且含量极低,分布很广。镉作为一种多用途金属,广泛应用于电子计算机、光电、能源、航天航空、国防军事、核工业和现代信息产业等高科技领域,如电子元件、液晶显示器的显示屏、低熔点合金、精细化工中的添加剂以及原子能等方面。

[0003] 我国的镉主要来源于锌、铅等有色金属冶炼过程中的中间产物,其中最主要的原料是次氧化锌。目前对次氧化锌的处理主要采取低酸浸取—溶剂萃取法提镉。此外也有真空蒸馏富集镉、液膜法分离富集镉、电沉积法回收镉、湿法生产硫酸镉或氯化镉等技术的报道,但产业化应用仍然存在不足。

[0004] 目前,我国典型含镉物料一次氧化锌回收中主要存在着以下问题:

[0005] (1)采用现有的浸取方法镉浸取率偏低,约为70%-80%,使得综合回收过程中镉的总回收率低于60%。

[0006] (2)由于次氧化锌成份复杂,含有的金属元素种类多,造成分离困难。

[0007] (3)现有镉萃取剂在实际生产中还存在很大不足。例如,萃取剂与镉有很强的络合能力,降低萃镉能力,使镉萃取率减小,干扰严重。

[0008] (4)酸浸渣与镉萃余液存在排放量大、回收困难的问题,现有企业大多对外直接排放,将会严重污染和破坏生态环境。

[0009] 因此,如何提高铅锌冶炼过程镉的回收率,削减无组织排放,是当前我国有色冶炼行业面临的关键技术难题之一,具有广泛的技术、环保及市场需求。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足而提供一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法。

[0011] 本发明的目的是这样实现的:

[0012] 一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法,包括如下的步骤:

[0013] 步骤一,含镉氧化锌烟灰分析

[0014] 含镉氧化锌烟灰中的主要成分的重量比为:Zn 30-60%、Pb 8-20%、F 0.1-1%、Cl 0.5-3%、In 0.01-0.2%;

[0015] 步骤二,高温挥发富集

[0016] 将步骤一中的含镉氧化锌烟灰在高温焙烧炉内,于温度800-1100℃条件下进行高温挥发,产出高镉烟灰和锌焙砂,所述高镉烟灰中镉、铅和镉的重量含量分别为:Zn 5-15%、Pb 10-20%、In 0.07-0.3%;锌焙砂中镉的重量含量为 50-70%,镉挥发率超过95%,全部的

氟、氯、铅、镉挥发进入高镉烟灰, 锌挥发率低于10%;

[0017] 步骤三, 高镉烟灰浸出

[0018] 将步骤二中的高镉烟灰在起始酸浓度为30-100g/L、温度为50-80℃、液固重量比为8-10:1条件下进行中性浸出0.5-2h, 浸出终点pH 5.0-5.5, 锌浸出率超过95%, 产出中性浸出液和中性浸出渣, 中性浸出液加入碳酸钠产出工业碳酸锌产品;

[0019] 步骤四, 中性浸出渣浸出

[0020] 将步骤三中的中性浸出渣加入水和硫酸后进行酸性浸出, 液固重量比为2-6:1, 起始酸浓度为160-250g/L, 浸出温度为50-80℃, 浸出时间为0.5-3h, 终酸浓度40-80g/L, 镉浸出率超过95%, 产出酸性浸出液和酸性浸出渣, 酸性浸出渣含Pb 30-60%;

[0021] 步骤五, 酸性浸出液萃取提镉

[0022] 所述酸性浸出液加入铁粉净化后, 用含10-30%P204和70-90%磺化煤油组成的有机溶剂进行萃取, 萃取的有机溶剂与酸性浸出液的体积比为1:4-8, 浸出液酸度控制在 $[H^+]=0.5-2.0\text{mol/L}$, 搅拌时间1-10min, 镉萃取率超过95%, 用酸度为4-8mol/L的盐酸溶液做反萃剂, 在镉萃取有机相与反萃剂相比为10-15:1的条件下进行反萃, 所得反萃液用锌板转换出粗镉, 粗镉经电解后获得精镉。

[0023] 基于以上所述, 所述的步骤五中反萃过后的余液返回高镉烟灰中性浸出步骤三中处理, 过量萃余液用石灰中和。

[0024] 本发明具有如下的优点:

[0025] 1、本发明工艺针对性强。采用本发明回收含镉氧化锌烟灰中镉、锌和铅等多种有价金属, 确保镉、锌、铅有较高的回收率。

[0026] 2、本发明物料适应性强。在本发明流程中, 对各元素的分段分离与多段对镉的富集能适应镉含量不同的氧化锌物料。

[0027] 3、本发明流程优化。本发明流程中深度脱除氟氯获得的锌焙砂, 满足电解锌的要求。

[0028] 3、本发明清洁环保。本发明中萃余液返回浸出体系, 浸出渣实现综合回收, 大大减少有害物料的产出。

附图说明

[0029] 图1为锌镉的浸出时间对浸出率的影响分析。

[0030] 图2为初始酸浓度对铅锌浸出率的影响分析。

[0031] 图3为初始酸浓度对镉浸出率的影响分析。

[0032] 图4为浸出温度对浸出率的影响分析。

[0033] 图5为液固比对镉的浸出率的影响分析。

[0034] 图6为液固比对锌的浸出率的影响分析。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步的描述。

[0036] 一种对含镉氧化锌烟灰进行镉锌回收的方法, 包括如下的步骤:

[0037] 步骤一, 含镉氧化锌烟灰分析

[0038] 含镉氧化锌烟灰中的主要成分的重量比为:Zn 30-60%、Pb 8-20%、F 0.1-1%、Cl 0.5-3%、In 0.01-0.2%;

[0039] 步骤二,高温挥发富集

[0040] 将步骤一中的含镉氧化锌烟灰在高温焙烧炉内,于温度1000℃条件下进行高温挥发,产出高镉烟灰和锌焙砂,高温焙烧炉的温度根据实际情况进行调整,一般的标准是能够产生分理出高镉烟灰和锌焙砂为标准。所述高镉烟灰中镉、铅和铟的重量含量分别为:Zn 5-15%,Pb 10-20%,In 0.07-0.3%,锌焙砂中镉的重量含量为 50-70%,镉挥发率超过95%,全部的氟、氯、铅挥发进入高镉烟灰,镉挥发率低于10%;

[0041] 步骤三,高镉烟灰浸出

[0042] 将步骤二中的高镉烟灰在起始酸浓度为50g/L、温度为65℃、液固重量比为9:1条件下进行中性浸出1.5h,浸出终点pH 5.0-5.5,镉浸出率达到97%以上,产出中性浸出液和中性浸出渣,中性浸出液加入碳酸钠产出工业碳酸镉产品;

[0043] 步骤四,中性浸出渣浸出

[0044] 将步骤三中的中性浸出渣加入水和硫酸后进行酸性浸出,液固重量比为4:1,起始酸浓度为200g/L,浸出温度为65℃,浸出时间为2h,终酸浓度40-80g/L,酸的浓度减低,镉浸出率超过97.3%以上,产出酸性浸出液和酸性浸出渣,酸性浸出渣含Pb 30-60%,铅由于一方面与弱酸反应不明显,另外铅容易被氧化,氧化的物质则不容易与酸进行反应,形成大量难以溶解的产物,能够很好的进行回收和再利用。

[0045] 步骤五,酸性浸出液萃取提镉

[0046] 所述酸性浸出液加入铁粉净化后,用含10-30%P204和70-90%磺化煤油组成的有机溶剂进行萃取,萃取的有机溶剂与酸性浸出液的体积比为1:4-8,浸出液酸度控制在 $[H^+] = 0.5-2.0\text{mol/L}$,搅拌时间1-10min,镉萃取率能够达到98以上,用酸度为4-8mol/L的盐酸溶液做反萃剂,在镉萃取有机相与反萃剂相比为10-15:1的条件下进行反萃,所得反萃液用锌板转换出粗镉,粗镉经电解后获得精镉。

[0047] 基于以上所述,所述的步骤五中反萃过后的余液返回高镉烟灰中性浸出步骤三中处理,过量萃余液用石灰中和。

[0048] 下面的所有的实验都是在其他因素相对固定的情况下进行的分析。

[0049] 在镉和铟的浸出过程中,需要的浸出时间分为0.5-2小时和0.5-3小时,为了更好的得到浸出时间对浸出率的影响,分别取时间点值0.5h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h,来进行分析,具体见图1,

[0050] 从图上可分出来,浸出时间对镉的浸出没有太大的影响,尤其是在浸出时间为1.5小时的时候,浸出率最高为97.3%,但是一旦过了1.5小时后,浸出率会有一定下降,主要原因是酸的损耗加大了,镉浸出的时间也明显的小于铟浸出的时间,因此最佳的浸出时间为1.5小时。铟的浸出受浸出时间影响较大,在2小时以内,随着时间的增加,浸出率急速增高至97.5%,接着随着浸出时间的增加,酸的消耗过大,溶液pH值下降,因此最佳的浸出时间选取2小时。

[0051] 在镉浸出过程中,需要的初始酸的浓度为30-100g/L,为了更好的观察到镉、铟加入酸后的浸出情况,特选取30、40、50、60、70、80、90、100点值进行分析,具体见下图2,

[0052] 以上的图2中能够很清楚的看出来,伴随酸浓度的增加,镉和铟的浸出率逐渐增

大,当酸浓度在小于50g/L的时候,锌的浸出率随着酸浓度的增加而增大,继续增加酸的浓度时候,锌的浸出率基本上趋于稳定,考虑到酸的消耗以及其他的金属富集效果,因此选择酸的浓度在50g/L。铅由于本身在低酸浓度条件下,一方面不易反应,另一方面主要是因为铅还容易被氧化,氧化的产物更难被溶解,容易生成难以溶解的物质,因此变化幅度比较小。

[0053] 在钢的浸出过程中,需要的初始酸的浓度为160-250g/l,为了更好的分析出随着酸的浓度的变化,对钢的浸出过程会产生什么样的影响,选取该区间内的160、180、200、220、240、250六个点值进行分析,具体见下图3,

[0054] 通过以上的分析能够很清晰的看出来,伴随着酸的浓度的增加,钢的浸出率逐渐增大,当酸的浓度在小于200g/l的状态下,浸出率随着酸的浓度的变大,其浸出率液明天增大,浓度大于200g/l的状态下,基本上区域稳定,因此将酸的浓度选择在200g/l的点值最为合理。

[0055] 在锌钢的浸出过程中,浸出温度也会对浸出率产生一定影响,为了能够更直观的看出来温度对浸出率产生什么样的影响,特进行分析,具体的选取50、55、60、65、70、75、80的点值温度进行分析,具体如下图4所示,

[0056] 通过以上的分析可以看出来,伴随着温度的增加,锌钢的浸出率也是在增大,但是其中的锌的浸出率随着温度的变化变化不大,能够缓慢的增大到98.4℃.其中钢的浸出率受温度的影响比较大,尤其是在小于65℃的区间时候,浸出率变化很快,能够一下子上升到98℃,然后随着温度的上升,浸出率的上升会变的平缓,逐步趋于稳定,最后上升到98.5℃,因此综合温度对锌钢的浸出率的影响的考虑,将温度选择在65℃最为合适。

[0057] 另外液固比也会对钢的浸出率产生很大的影响,钢的浸出过程中液固比2-6:1,综合考虑,选取2、3、4、5、6几个点,来进行分析,具体如下图5所示,

[0058] 通过以上的分析得知,钢的浸出率都会随着液固比的增大而递增,其中在液固比为4:1之前,随着液固比的增大,其浸出率迅速增大,而后开始慢慢进行递增,逐渐趋于平缓,最终达到97.5%,因此,对于钢的浸出工艺中,选择4:1的液固比最为合适。

[0059] 另外液固比也会对锌的浸出率产生很大的影响,钢的浸出过程中液固比8-10:1,综合考虑,选取8、8.5、9、9.5、10几个点,来进行分析,具体如下图6所示,

[0060] 通过以上的分析得知,锌的浸出率都会随着液固比的增大而递增,但是递增较为缓慢,基本上趋于趋于平缓,最终达到97.5%,因此,液固比的变化对于锌的浸出工艺较小,但是在液固比为9:1时候,还是能够看到明显的变化,在液固比为9:1之前浸出率的增加还是比较明显,到了9:1之后,基本上区域平衡,因此选择9:1的液固比最为合适。

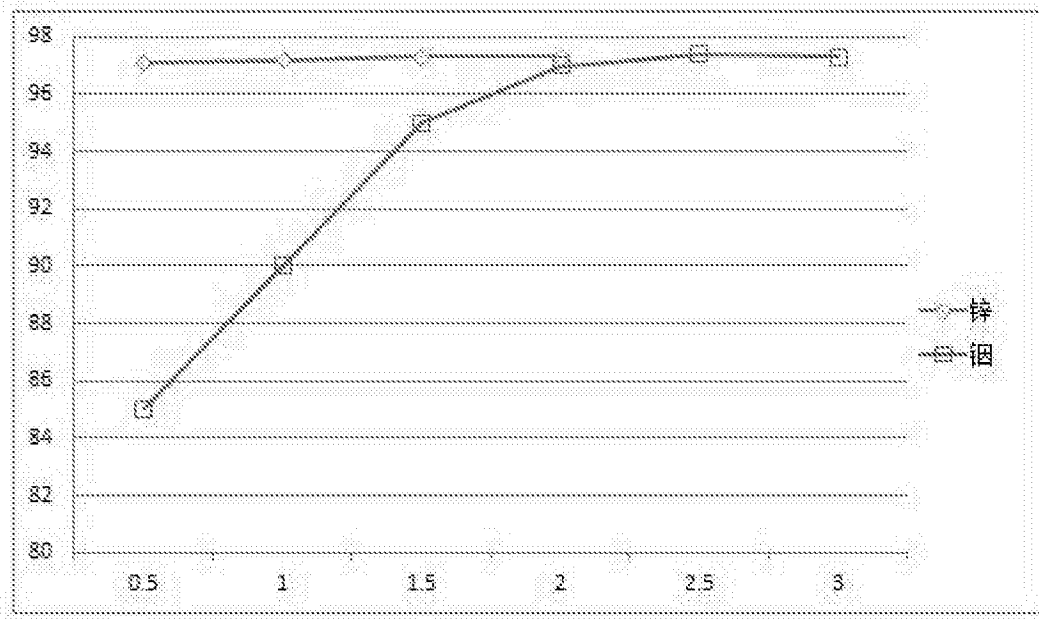


图1

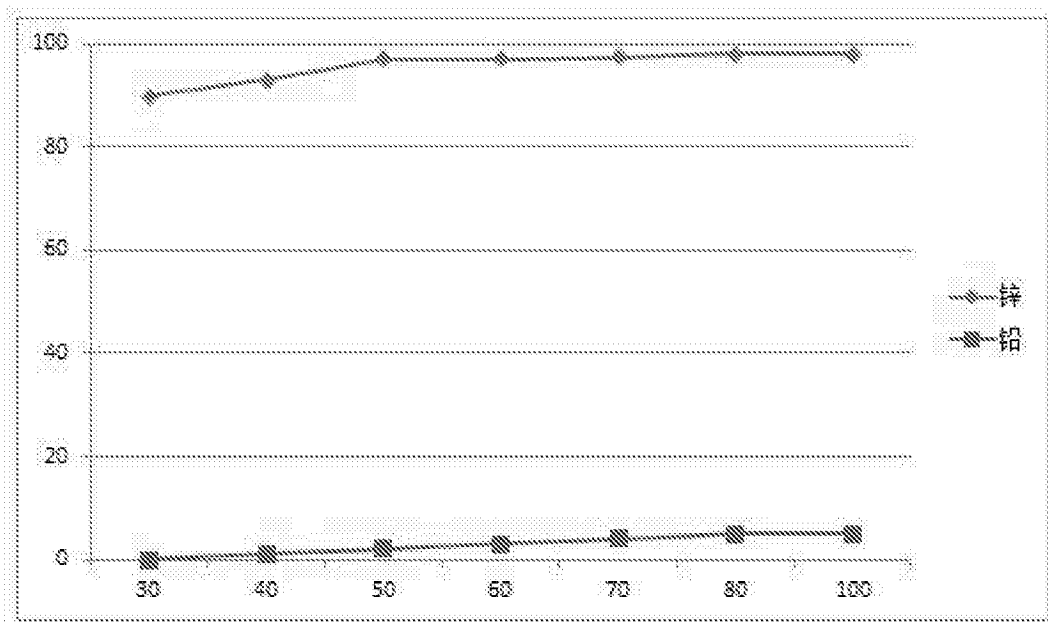


图2

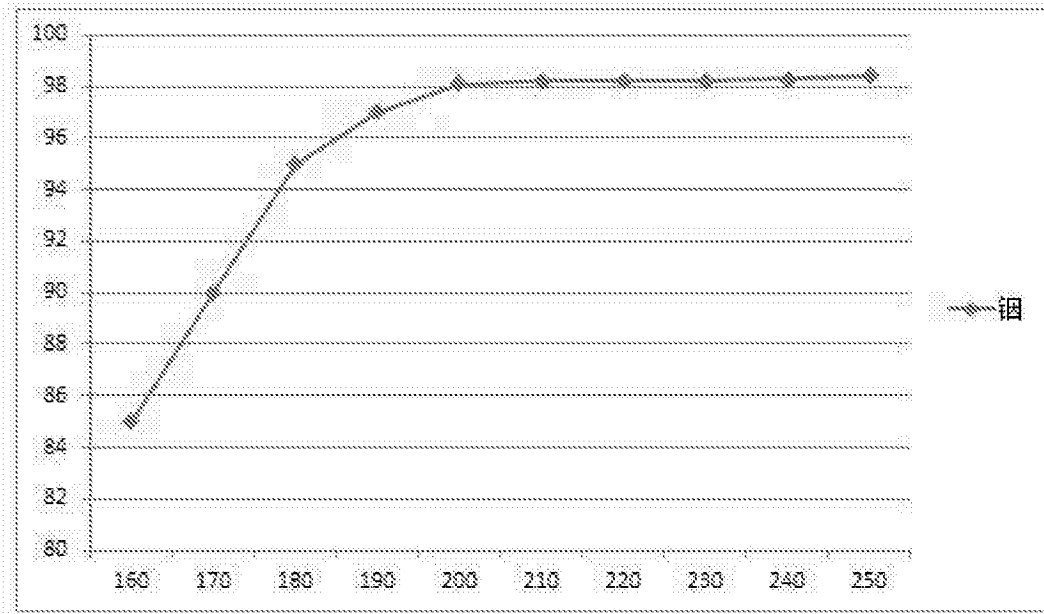


图3

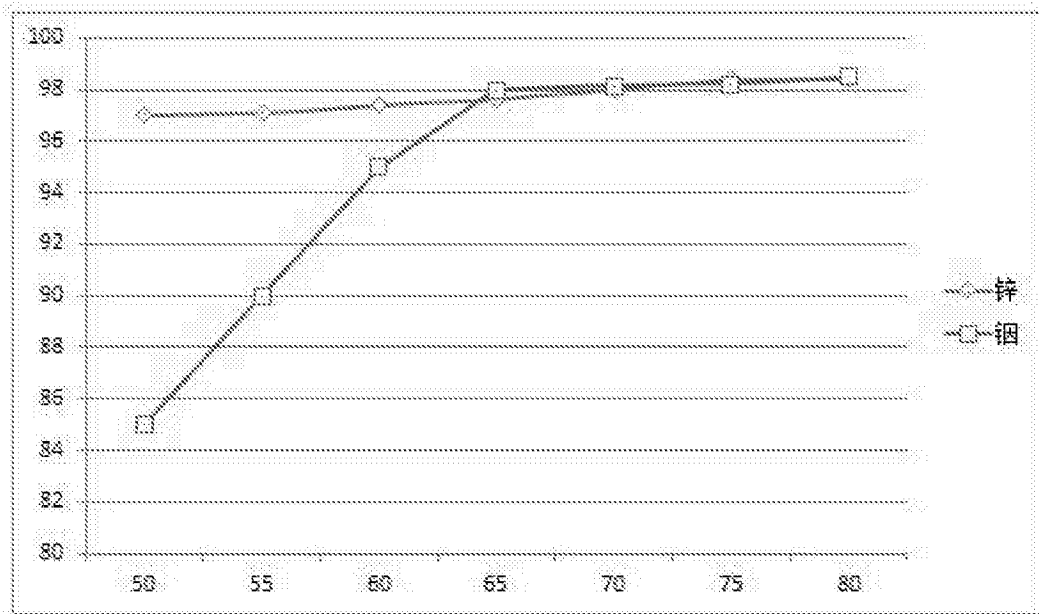


图4

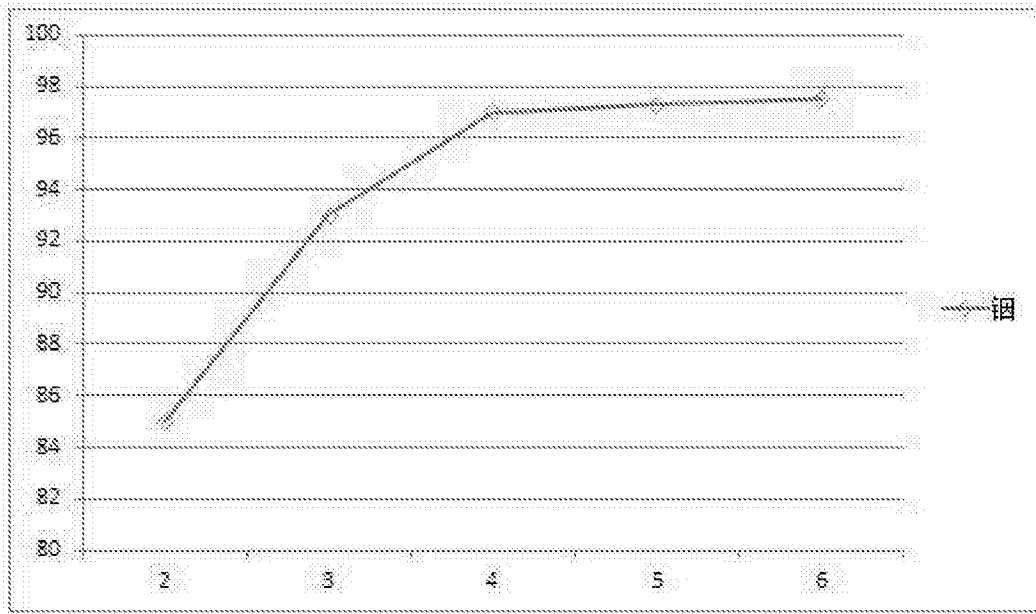


图5

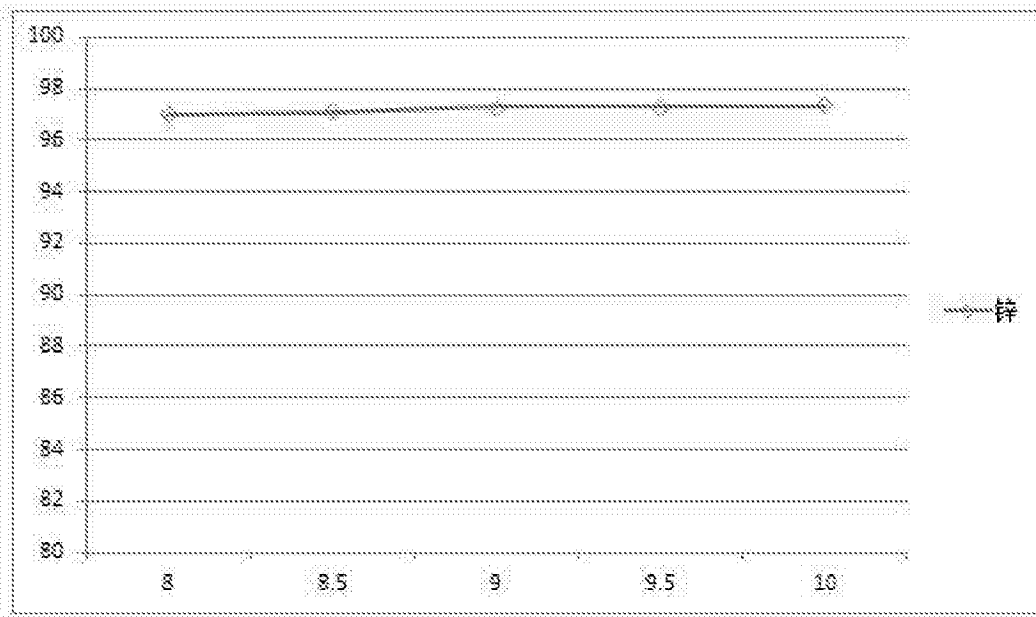


图6