

文章编号:1673-9981(2009)04-0231-03

锌冶炼废渣中镉回收技术综述

许冬¹, 阮胜寿¹, 贾荣¹, 朱军²

(1. 铜陵有色技术中心, 安徽 铜陵 244000; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:介绍了从炼锌废渣中回收镉的工艺和方法,提出了锌冶炼过程中综合回收镉的主要发展方向。

关键词:锌渣; 液膜分离; 堆浸; 萃取

中图分类号: TF843.1 **文献标识码:** A

我国现有大型锌冶炼厂数十座,每年都有大量的炼锌废渣需要处理。这些废渣中含有大量的铅、锌、铜、镉、铟等有价金属,这些金属一旦进入水体和土壤,将对生态环境造成严重污染。

由于镉具有独特的物理和化学性能,被广泛应用于医药卫生、电子、国防军事等高科技领域,在国民经济中的作用日趋重要,已成为现代电子工业中不可缺少的功能材料之一。镉的主要用途是:生产镉锡氧化物靶材(占整个镉用量的60%~70%);作为低熔点合金焊料和半导体化合物;以镉代汞生产环保电池等。

1 从炼锌渣中回收镉的工艺

镉在地壳中的含量很低,极少有单独的矿床,主要富集于硫化矿中,表现出亲硫的性质,赋存于锌、铅和锡等矿物中作为金属冶炼的副产品回收。从含镉锌精矿中提取镉常用的生产工艺有^[1]:

(1)中性浸出一低酸浸出一高酸浸出和铁矾法沉铁。将中性浸出液电解提取锌,镉富集于铁矾渣中,经焙烧、浸出、萃取和电解后得到镉。

(2)原料经中性浸出和低酸浸出后,将低酸浸出渣进行焙烧,对挥发物进行第2次浸出回收锌和镉。

上述两种方法都存在着流程长、生产成本低、锌镉回收率低等缺点,因此近年来越来越多的研究者对原有的工艺进行了改进。

1.1 高温挥发提取镉

1.1.1 中性浸出渣直接还原挥发

袁铁锤等人^[1]对从含镉锌精矿中提取镉的传统生产工艺流程进行改进。原料经中性浸出后,在浸出渣中配入还原剂,经制团、干燥后直接进行高温还原挥发,使镉富集于挥发物中再进行回收。最佳试验条件如下:还原剂的质量分数为15%~20%,还原温度为1250℃,进料量为5 kg/h。在此条件下,镉的挥发率达到97%。挥发物经酸性浸出后镉的浸出率达到93.38%,总回收率显著提高。研究表明,采用中性浸出渣直接还原挥发工艺能缩短锌和镉的冶炼流程,提高有价金属锌和镉的回收率。

1.1.2 从黄钾铁矾渣中回收锌镉

宁顺明等人^[2]研究从黄钾铁矾渣中回收锌镉的焙解条件,应用热分析法探讨黄钾铁矾渣在焙解过程中发生的化学变化,确定焙解的温度范围。对焙解前后黄钾铁矾渣中的锌、铁进行物相分析,得出铁酸锌的转化率与焙解温度和时间之间的关系。回收镉的工艺具体如下:锌精矿在沸腾炉焙烧后,经中性、低酸和高酸浸出,镉集中在低酸浸出液中。为提取镉,一种方法是直接从低酸浸出液中萃取,另一种方法是以黄钾铁矾法沉铁,即以锌焙砂为中和剂,硫酸钠为添加剂,镉以类质同像与铁共晶,In³⁺置换铁矾中的Fe³⁺进入黄钾铁矾中。黄钾铁矾沉淀过滤后,得黄钾铁矾渣(其中有黄钾铁矾、锌焙砂和各种杂质),黄钾铁矾渣经低温焙解、低酸浸出,再经萃取而

收稿日期:2008-12-03

作者简介:许冬(1983-),男,安徽舒城人,硕士。

获得镉。回收镉的适宜焙解温度为 421.5~670 ℃。实验结果表明,黄钾铁矾渣中镉的浸出率由焙解温度和时间决定。当温度为 560~620 ℃、时间为 10~30 min 时,镉的浸出率为 90%。

1.1.3 锌浸出渣高温挥发富集镉

吕伯康等人^[3]进行了锌浸出渣高温挥发富集镉的试验。试验结果表明,由锌浸出渣高温挥发富集镉的工艺是可行的,该工艺具有流程短、成本低、适应性强等优点,有较好的工业应用价值。当原料配比为锌浸出渣:石灰:煤粉:碳粉:硫化物=100:20:8:8:2 时,在 1100 ℃下硫化挥发 2 h,镉的挥发率可达 90%以上。实验流程如图 1 所示。

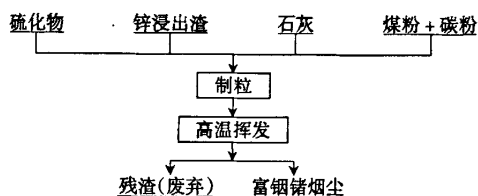


图1 锌浸出渣高温挥发富集镉锗试验流程

Fig.1 PFD of extracting indium and germanium by volatilization of zinc residue at high temperature

1.1.4 浮选-还原焙烧-磁选联合法提取镉及有价金属

黄柱成等人^[4]在对锌浸出渣进行化学物相分析的基础上,采用浮选—还原焙烧—磁选联合法对渣中的银、镓及其它有价金属的综合回收进行了研究。结果表明,采用 Na_2S 为调整剂,丁基黄药与 XY-1 的混合物作捕收剂,松醇油为起泡剂,义马煤作还原剂,在 1100 ℃下对浮选尾矿进行还原焙烧 2 h,镉的挥发率可大于 96%。该工艺还较好地实现了对银、镓、铁、锌等有价金属的综合回收。

1.2 液膜分离萃取法从浸出渣中提取镉

1.2.1 液膜分离法回收镉

刘宏江等人^[5]利用液膜分离技术除去镉中的杂质铁,取得了较好的效果。在模拟氧化锌硫酸浸出液 $\text{pH}\approx 0.5$ 的硫酸体系中,利用载体 P_{204} 与 Fe^{3+} 络合的速度慢,而与 In^{3+} 络合速度快的特性,通过控制反应时间在回收镉的同时将铁分离除去。试验结果表明:在硫酸体系中,铁的液膜迁移速率比镉慢,通过控制合适的条件,可使铁不进入内水相,从而达到提纯和富集镉的目的。最佳操作条件为:内水相为

6 mol/L HCl; $V_{\text{乳相}}:V_{\text{外水相}}=1:5$; $V_{\text{油相}}:V_{\text{内水相}}=2:1$;提取时间为 8~10 min。

1.2.2 无铁渣湿法炼锌提镉

唐漠堂^[6]等人提出了一种在保留传统湿法炼锌主体流程的前提下,直接制备高档锰锌软磁铁氧体材料的锌、镉清洁生产工艺。该工艺流程包括:中浸渣高温高酸浸出、还原及除铜、萃取提镉、初步净化、深度净化及将锌开路、共沉淀、铁氧体制备等。本方法取消了原流程中的除铁工序,做到铁渣和 SO_2 的零排放,简化了湿法炼锌提镉的工艺流程,大幅度提高了镉的回收率和资源的综合利用程度,特别是由于铁的全部利用,不仅没有废弃物的排放和污染,而且还可直接制取高附加值的锰锌软磁铁氧体材料,但还需解决一些关键性问题该方法才能投入工业应用。

1.2.3 二段酸浸提镉

林文军等人^[7]提出了用两段酸浸从湿法炼锌产生的含镉锌渣中浸出镉的工艺,即锌渣经硫酸两段浸出后,Zn, In, Fe 等进入酸溶液,浸出渣可进一步处理生产铅精矿。采用 P_{204} 为萃取剂,煤油为溶剂,将镉从酸液中萃取出来,再将镉有机相用浓盐酸和磷酸三丁酯进行反萃,得一反萃液。反萃液用锌粉置换得到海绵镉,最后将海绵镉进行电解就可以得到精镉产品。

实验研究结果表明,该工艺的镉浸出率可达 90%,酸浸的工艺流程和最佳浸出条件为:

一段浸出:温度 60~65 ℃,补加 15 mL 浓硫酸,液固比 $R=3$,搅拌强度一般,时间 2 h。

二段浸出:温度 65~70 ℃,硫酸浓度 1.25 mol/L(8 mL 浓硫酸+142 mL 水),液固比 $R=3$,搅拌强度一般,浸出 2 h。

最佳萃取条件:

萃取级数:三级逆流;有机相:30% P_{204} + 70% 煤油;萃取相比: $V(\text{O}):V(\text{A})=1:5$;料液酸度:1~1.5N H_2SO_4 。

最佳反萃条件:

反萃级数:三级逆流;反萃剂:6N HCl;萃取相比: $V(\text{O}):V(\text{A})=20:1$;平衡时间:15 min。

1.3 火法炼锌渣中提取镉

谈应顺等人^[8]认为,锌精馏炉浮渣中的锌主要以金属形式存在,并含有少量的 As,这样在浸出过程中就会产生剧毒气体 AsH_3 ,在浸出时必须加设

AsH₃ 吸收设备。另外,由于渣中的金属锌主要是以块状的形式存在,若用常规的搅拌浸出罐浸出,不但难以搅动而且设备的磨损会很大,所以从这种渣中提取铟可采用堆浸的方法,工艺流程如图 2 所示。

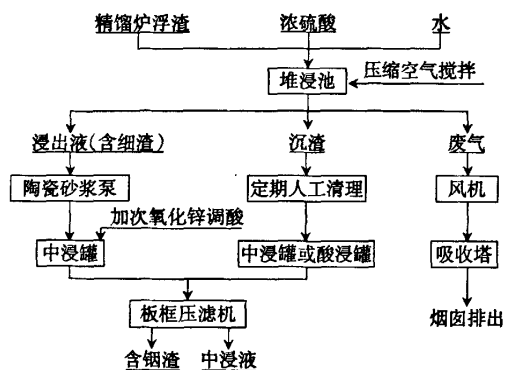


图 2 堆浸法提取铟工艺流程

Fig. 2 PFD of extracting indium by heaping-leaching

通过堆浸及后面的调酸处理可以实现铟锌分离, In 进入渣后, 后续的提铟工艺与成熟的次氧化锌提铟工艺完全一致。用此方法提铟, 渣量较低, 铟的回收率较高。浸出时所产生的微量剧毒气体 AsH₃ 用硫酸铜溶液吸收后可以达到环保排放要求。

2 综合回收铟的发展方向

加压氧浸工艺为当今湿法炼锌中最先进的工艺之一, 具有流程较短、对原料适应性较强、金属回收率高、对环境污染较小等优点, 是一种极具发展前景的新工艺^[9]。国内外的研究及生产实践证明, 加压氧

浸过程中可以根据原料及工艺目的而选择相应的工艺条件, 达到铟与铁的选择性浸出, 其关键是对浸出液终酸的控制。在加压氧浸过程中, 控制一定的温度、酸度和浸出时间, 可使铟的浸出率达到 90% 以上, 为富集铟创造有利的条件。

锌冶炼企业应该在扩大规模和产量的同时, 不断探索新工艺、新方法, 降低冶炼企业对原料的依赖性, 充分利用各种品位的矿石, 最大限度地回收矿石中伴生的铟、镉、铜等有价值金属, 实现资源的综合利用, 达到提高企业经济效益和综合竞争力, 建设节约型社会的目的。

参考文献:

- [1] 袁铁锤, 陶政修, 周科朝, 等. 提高含铟锌精矿中铟回收率的方法[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 874-875.
- [2] 宁顺明, 陈志飞. 从黄钾铁矾渣中回收铟[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 56-58.
- [3] 吕伯康, 刘洋. 锌渣浸出渣高温挥发富集铟锗试验研究[J]. 南方金属, 2007(3): 7-9.
- [4] 黄柱成, 张元波, 姜涛, 等. 浸锌渣中银、镓及其它有价值元素综合利用研究[J]. 金属矿山, 2007(3): 81-84.
- [5] 刘宏江, 张碧波. 湿法冶锌中回收铟除铁液膜分离技术的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 89-92.
- [6] 唐谟堂, 李仕庆, 杨声海, 等. 无铁渣湿法炼锌提铟工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(6): 27-29, 34.
- [7] 林文军, 刘全军. 含铟渣浸出和萃取铟的研究[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2006, 31(2): 23-25.
- [8] 谈应顺, 廖佳乐. 锌精馏炉浮渣提铟研究[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(1): 25-26.
- [9] 邓孟刚, 谢冰. 锌冶炼工艺过程中铟、锗的综合回收[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(2): 21-24.

Review on technology of recovery of indium from zinc smelting slags

XU Dong¹, RUAN Sheng-shou¹, JIA Rong¹, ZHU Jun²

(1. Tongling Nonferrous Technical Center, Tongling 244000, China)

(2. Metallurgy Engineering College of the Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The technology of recovery of valuable metals from zinc smelting slags is introduced, and then the research trend of recovery of valuable metals from zinc smelting slags is presented.

Key words: zinc smelting slags; liquid membrane separation; heap leaching; extraction