

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102382980 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 201110340857.4

(22) 申请日 2011.11.02

(73) 专利权人 郴州丰越环保科技股份有限公司  
地址 423401 湖南省郴州市资兴市鲤鱼江镇永丰路1号

(72) 发明人 曹亮发 曾林灿 廖谨鹏 何开先

(74) 专利代理机构 长沙新裕知识产权代理有限公司 43210

代理人 周跃仁

(51) Int. Cl.

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 3/46 (2006.01)

C22B 17/00 (2006.01)

C22B 17/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 6-25763 A, 1994.02.01, 全文.

CN 1211538 A, 1999.03.24, 全文.

CN 1038843 A, 1990.01.17, 全文.

谯宁. 从铜镉渣中回收锌、镉、铜的试验研究. 《湿法冶金》. 1998, (第1期), 41-42.

赵宏等. 西北铅锌冶炼厂铜镉渣提取技术. 《甘肃冶金》. 2002, (第4期), 8-10, 32.

审查员 王敏

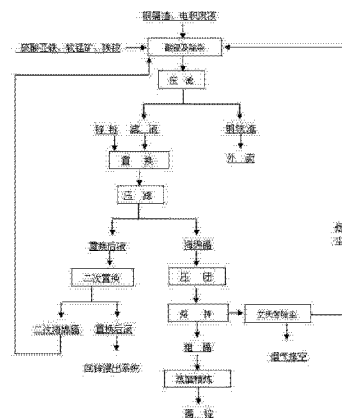
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从海绵镉直接提纯镉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从海绵镉直接提纯镉的方法,其工艺过程包括铜镉渣酸性浸出及沉钒除杂、锌粉置换的一次海绵镉直接生产镉锭、海绵镉压团熔铸、粗镉蒸馏精炼,对镉液分段置换,一是替代了二次造液、二次置换和镉液净化工序,同时也保证了一次海绵镉的质量;节省了一次海绵镉堆存氧化和二次造液工序,省去了一次海绵镉的堆存场地,缩短了镉提炼的工艺流程和生产周期,进料到出产品的时间从10-15天缩短至1-2天;一段工序完成了传统的酸性浸出、沉钒除杂和净化,一是节省了设备投资,二是节约了操作时间和生产成本;节省了二次置换所需的锌粉,锌粉的消耗量降低了45%以上,极大的降低了镉的生产成本。



CN 102382980 B

1. 一种从含镉废料中提纯镉的方法,其特征在于,包括以下过程:

1)、铜镉渣酸性浸出及沉矾除杂

将铜镉渣和锌电积废液一同加入至地下调浆池,调好浆后泵入反应槽,用电积废液或硫酸,调整 pH 值至 1.0-1.5,蒸汽加热 70-80℃,搅拌 1-2 小时,再用硫酸调整 pH 值在 1.5-2.0,加入适量硫酸亚铁,根据溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 的含量加入锰粉,温度 70-80℃,搅拌 0.5-1 小时后,升温 90-95℃,再加入碳铵,搅拌 1.5-2.5 小时加入石灰浆,调节 pH 值至 2.5-3.0,温度不变,反应 0.5-1 小时后,再次加石灰浆,调节 pH 值至 4.5-5.0,然后根据溶液 Cu 含量,加入二次海绵镉净化除铜,反应 30-60 分钟后,压滤得镉和铜铁渣;

2)、锌粉或锌片置换镉

首先将镉液酸化至 pH 值 3.5-4.0,升温 55-60℃,根据镉含量加入适量锌粉,反应 30-60 分钟,并使溶液中的镉含量在 0.2-0.5g/L,压滤,得一次海绵镉,滤液用锌粉再进行二次置换,所得二次海绵镉用于上一工序净化除铜,滤液返回电解锌系统;

3)、一次海绵镉压团熔铸

一次海绵镉压团后置于熔铸炉中,覆盖一层氢氧化钠,熔铸得粗镉,熔铸烟气用文氏管除尘后排空,文氏管水洗所收烟尘返回酸性浸出及沉矾除杂工序回收镉;

4)、粗镉蒸馏精炼

粗镉置于蒸馏炉中精炼得成品镉锭。

## 一种从海绵镉直接提纯镉的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以湿法炼锌的铜镉渣为原料,浸出净化一段工序,锌粉置换的一次海绵镉直接生产金属镉的新方法。

### 背景技术

[0002] 在自然界中主要成硫镉矿而存在;也有少量存在于锌矿中,所以也是锌矿冶炼时的副产品。镉的主要矿物有硫镉矿(CdS),伴生于锌矿、铅锌矿和铜铅锌矿石中。镉的世界储量估计为900万吨。

[0003] 镉能配成很多合金,镉具有较大的热中子俘获截面因此含银80%、铟15%、镉、5%的合金可作原子反应堆的控制棒。镉的化合物曾广泛用于制造颜料、塑料稳定剂、荧光粉等。镉氧化电位高,故可用作铁、钢、铜之保护膜,广泛用于电镀上,并用于充电电池、电视映像管、黄色颜料及作为塑料之安定剂。镉化合物可用于杀虫剂、杀菌剂、颜料、油漆等制造业。

[0004] 湿法炼锌的铜镉渣提取镉一般是用酸浸出分离铜铅等,然后用锌粉或锌片从镉液中置换生成一次海绵镉,一次海绵镉堆存氧化,再用酸二次浸出,新鲜海绵镉净化的镉净化液,用锌粉或锌片从镉净化液中置换生成二次海绵镉,然后压团,熔铸成粗镉,镉锭电积形成产品镉锭。

[0005] 这种提炼方法一是生产流程和周期长,二是锌粉或锌片消耗高,导致成本较高。

[0006] 本发明的目的在于在传统提镉的基础上缩短工艺流程和生产周期,降低生产成本。

### 发明内容

[0007] 本工艺包括如下内容:

[0008] 1、铜镉渣酸性浸出及沉矾除杂

[0009] 将铜镉渣或其他含镉废渣料和锌电积废液一同加入至地下调浆池,调好后泵入反应槽,用电积废液或硫酸,调整pH值至1.0-1.5,蒸汽加热70-80℃,搅拌1-2小时,再用硫酸调整pH值在1.5-2.0,加入适量硫酸亚铁,根据溶液中 $Fe^{2+}$ 的含量加入锰粉,温度70-80℃,搅拌0.5-1小时后,升温90-95℃,再加入碳铵,搅拌1.5-2.5小时加入石灰浆,调节pH值至2.5-3.0,温度不变,反应0.5-1小时后,再次加石灰浆,调节pH值至4.5-5.0,然后根据溶液Cu含量,加入二次海绵镉净化除铜,反应30-60分钟后,取样分析合格后,即 $Fe \leq 0.02g/l$ ,  $Cu \leq 0.005g/l$ ,压滤得镉液和铜铁渣;

[0010] 2、锌粉置换镉

[0011] 首先将镉液酸化至pH值3.5-4.0,升温55-60℃,根据镉含量加入适量锌粉或锌片,反应30-60分钟,并使溶液中的镉含量在0.2-0.5g/l,压滤,得一次海绵镉和一次置换后液。一次置换后液用锌粉或锌片再进行二次置换,压滤所得二次海绵镉用于铜镉渣酸性浸出及沉矾除杂工序净化除铜,二次置换后液返回电解系统;

[0012] 3、一次海绵镉压团、熔铸

[0013] 一次海绵镉压团后置于熔铸炉中,覆盖一层氢氧化钠,熔铸得粗镉,熔铸烟气用文氏管除尘后排空,文氏管水洗所收烟尘返回浸出回收镉;

[0014] 4、粗镉蒸馏精炼

[0015] 粗镉置于蒸馏炉中精炼得成品镉锭,蒸馏炉烟气同样进入文氏管水洗除尘处理。

[0016] 本发明的有益效果:

[0017] 1、本工艺节省了一次海绵镉堆存氧化和二次造液工序,省去了一次海绵镉的堆存场地,缩短了镉提炼的工艺流程和生产周期,进料到出产品的时间从 10-15 天缩短至 1-3 天;

[0018] 2、一段工序完成了传统的酸性浸出、沉钒除杂和净化,一是节省了设备投资,二是节约了操作时间和生产成本;

[0019] 3、对镉液分段置换,一是替代了二次造液、二次置换和镉液净化工序,同时也保证了一次海绵镉的质量;

[0020] 4、节省了二次置换所需的锌粉或锌片,锌粉或锌片的消耗量降低了 40% 以上,极大的降低了镉的生产成本。

附图说明:

[0021] 图 1 为本发明的具体工艺流程图。

[0022] 参照附图,本工艺包括:

[0023] 1、铜镉渣酸性浸出及沉钒除杂

[0024] 将铜镉渣或其他含镉渣料和锌电积废液一同加入至地下调浆池进行调浆,泵入反应槽,用电积废液或硫酸调整 PH 值至 1.0-1.5,蒸汽加热 70-80℃,搅拌 1-2 小时,再用硫酸调整 PH 值在 1.5-2.0,加入适量的硫酸亚铁,根据溶液中  $Fe^{2+}$  的含量加入锰粉,温度 70-80℃,搅拌 0.5-1 小时后,继续升温至 90-95℃,再加入碳铵,搅拌 1.5-2.5 小时加入石灰浆调节 PH 值 2.5-3.0,温度不变,反应 0.5-1 小时,继续加石灰浆调节 PH 值 4.5-5.0。然后根据溶液 Cu 含量,加入二次置换的海绵镉净化除铜,反应 0.5-1 小时,取样分析合格后,即  $Fe \leq 0.02g/l$ ,  $Cu \leq 0.005g/l$ ,压滤得镉液和铜铁渣;

[0025] 2、锌粉置换镉

[0026] 首先将镉液用硫酸酸化至 PH 值 3.5-4.0,升温 55-60℃,根据镉含量加入适量锌粉,反应 0.5-1 小时,并使溶液中的镉含量在 0.2-0.5g/l,压滤,得一次海绵镉和一次置换后液,一次海绵镉进入下一工序压团,一次置换后液用锌粉再进行二次置换,所得二次海绵镉用于上一工序净化除铜,二次置换后液返回电解锌系统;

[0027] 3、海绵镉压团、熔铸

[0028] 一次置换海绵镉压团后置于熔铸炉中,覆盖一层苛性碱,熔铸得粗镉,熔铸烟气用文氏管水洗除尘后排空,文氏管水洗所收烟尘返回浸出回收镉;

[0029] 4、粗镉蒸馏精炼

[0030] 粗镉置于蒸馏炉中精炼得成品镉锭。蒸馏炉烟气同样进入文氏管水洗除尘处理。

具体实施方式

[0031] 实施实例一

[0032] 辅助材料: 锰粉, MO<sub>2</sub>: 52%; 锌粉, 金属 Zn: 91.2%;

[0033] 工业硫酸, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 98.3%; 碳铵, 工业用;

[0034] 硫酸亚铁, 工业用; 石灰, CaO: 75%;

[0035] 实施步骤:

[0036] 1、铜镉渣酸性浸出及沉钒除杂将铜镉渣 2.5 吨, 成分见下表一, 锌电积废液 7M<sup>3</sup> 一同加入至地下调浆

[0037] 表一 铜镉渣成分表

名称	元 素 (%)							
	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Pb	Fe	水分
铜镉渣	24.36	8.34	2.17	0.23	0.14	0.58	6.06	41.53

[0039] 池, 开搅拌器调浆, 泵入 12.5M<sup>3</sup> 反应槽, 用电积废液或硫酸调整 PH 值至 1.0-1.5, 蒸汽加热 70-80°C, 搅拌 1-2 小时, 再用硫酸调整 PH 值在 1.5-2.0, 加入 10kg 硫酸亚铁, 搅拌, 根据溶液中 Fe<sup>2+</sup> 的含量加入锰粉 30-50kg, 温度 70-80°C, 搅拌 1 小时后。继续升温至 90-95°C, 再加入 30kg 碳铵, 反应 1.5-2.5 小时后加入石灰调节 PH 值 2.5-3.0, 温度不变, 反应 0.5-1 小时后再次加石灰调节 PH 值 4.5-5.0。然后根据溶液 Cu 含量, 加入二次置换的海绵镉 3-4kg 净化除铜, 反应 0.5-1 小时, 取样分析合格后, 即 Fe ≤ 0.02g/l, Cu ≤ 0.005g/l, 压滤得镉液 9.5M<sup>3</sup> 和铜铁渣;

[0040] 镉滤液成分见表二,

[0041] 表二 浸出液成分表

名称	元 素 (g/l)						
	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Pb	Fe
浸出液	82.35	12.5	0.003	0.001	0.0015	0.08	0.015

[0043] 2、锌粉置换镉

[0044] 将 7M<sup>3</sup> 镉液泵入 8M<sup>3</sup> 置换槽中, 用硫酸酸化至 PH 值 3.5-4.0, 升温 55-60°C, 加入 75kg 锌粉, 反应 0.5-1 小时, 取样, 一次置换液镉含量为 0.32g/l, 压滤, 得一次海绵镉 136kg, 海绵镉水分为 15.18%。一次置换后液泵入 8M<sup>3</sup> 二次置换槽中用 2kg 锌粉再进行二次置换, 时间 0.5-1 小时, 压滤得二次海绵镉 3.30kg, 用于铜镉渣酸性浸出及沉钒除杂工序净化除铜。二次置换后液返回电解锌系统回收锌;

[0045] 3、一次海绵镉压团、熔铸

[0046] 将一次海绵镉分五次置于液压压团机中压团, 得 5 块镉绵团共 124kg。将镉绵团置于 60kw 熔镉电炉中, 覆盖一层 2-3cm 厚的苛性碱, 升温 370-410°C, 熔铸得粗镉 108kg。熔铸烟气用文氏管水洗除尘后排空, 文氏管水洗所收烟尘压滤, 渣返回酸性浸出及沉钒除杂工序回收镉, 水循环利用;

[0047] 4、粗镉蒸馏精炼

[0048] 粗镉置于蒸馏炉中精炼得成品镉锭 103kg。蒸馏炉烟气用文氏管水洗除尘后排空,

文氏管水洗所收烟尘压滤,渣返回酸性浸出及沉钒除杂工序回收镉,水循环利用。

[0049] 实施实例二

[0050] 历时 30 天,共处理铜镉渣 250 吨。

[0051] 辅助材料:锰粉,MO2 :52% ; 锌粉,金属 Zn :91.2% ;

[0052] 工业硫酸,H2SO4 :98.3% ; 碳铵,工业用 ;

[0053] 硫酸亚铁,工业用 ; 石灰,CaO :75% ;

[0054] 1、铜镉渣酸性浸出及沉钒除杂

[0055] 将铜镉渣 3.0-3.5 吨,成分见下表三,锌电积废液 11M<sup>3</sup> 一同加入至地

[0056] 表三铜镉渣成分表

名称	元 素 (%)							
	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Pb	Fe	水分
铜镉渣	27.16	9.02	2.35	0.31	0.18	0.6	1.17	42.68

[0058] 下调浆池,开搅拌机调浆,泵入 15M<sup>3</sup> 反应槽,用电积废液或硫酸调整 PH 值至 1.0-1.5,蒸汽加热 70-80℃,搅拌 1-2 小时,再用硫酸调整 PH 值在 1.5-2.0,加入 15kg 硫酸亚铁,搅拌,根据溶液中 Fe<sup>2+</sup> 的含量加入锰粉 40-60kg,温度 70-80℃,搅拌 0.5-1 小时。继续升温至 90-95℃,再加入 40kg 碳铵,搅拌 1.5-2.5 小时,加入石灰调节 PH 值 2.5-3.0。温度不变,继续反应 0.5-1 小时,再次加石灰调节 PH 值 4.5-5.0。加入二次置换的海绵镉 3-5kg,反应 0.5-1 小时净化除铜,取样分析合格后,Fe ≤ 0.02g/l, Cu ≤ 0.005g/l,压滤得镉液和铜铁渣 ;

[0059] 2、锌粉置换镉

[0060] 将 12M<sup>3</sup> 镉液泵入 15M<sup>3</sup> 置换槽中,用硫酸酸化至 PH 值 3.5-4.0,升温 55-60℃,加入 80-100kg 锌粉,反应 30-60 分钟,并使溶液中的镉含量在 0.2-0.5,压滤,得一次海绵镉和一次置换后液。一次置换后液用 2-5kg 锌粉再进行二次置换,所得二次海绵镉用于酸性浸出及沉钒除杂工序净化除铜,二次置换后液返回电解锌系统 ;

[0061] 3、一次海绵镉压团、熔铸

[0062] 将一次海绵镉置于液压压团机中压团,所得镉团置于 60kw 熔镉电炉中,覆盖一层 2-3cm 厚的苛性碱,升温至 370-410℃,熔铸得粗镉。熔铸烟气用文氏管水洗除尘后排空,文氏管水洗所收烟尘压滤,渣返回酸性浸出及沉钒除杂工序回收镉,水循环利用 ;

[0063] 4、粗镉蒸馏精炼

[0064] 粗镉置于蒸馏炉中精炼得成品镉锭。蒸馏炉烟气用文氏管水洗除尘后排空,文氏管水洗所收烟尘压滤,渣返回酸性浸出及沉钒除杂工序回收镉水循环利用。

[0065] 实施实例二共生产 30 天,生产镉锭 12.38 吨 ;

[0066] 每吨镉锭辅主要助材料消耗情况 :

[0067] 锌粉 :7.42 吨

[0068] 锰粉 :3.9 吨

[0069] 电力消耗 :5600kwh

[0070] 煤 :42 吨

[0071] 碳铵 :3.2 吨

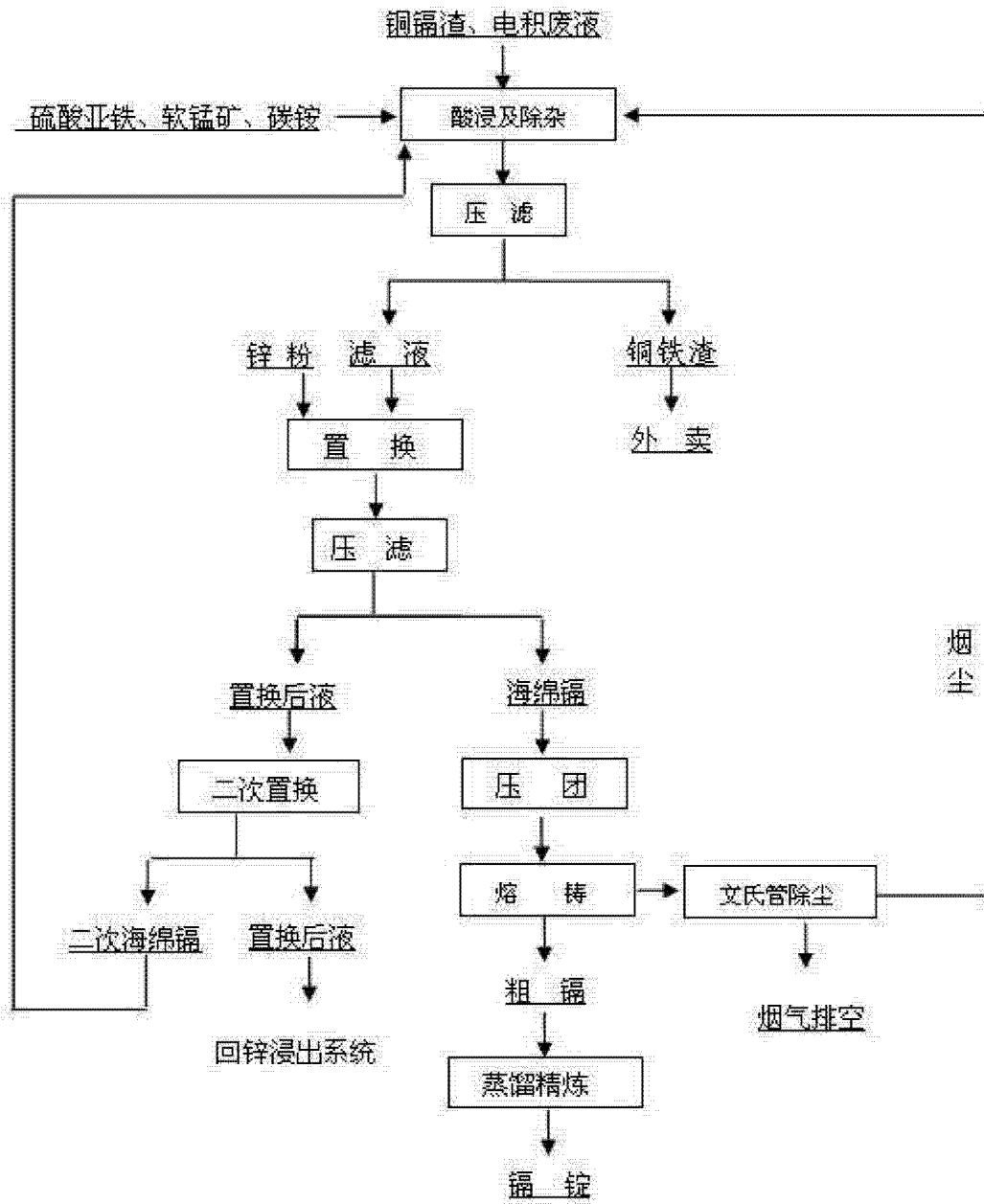


图 1