

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2024.256

机械活化强化硫酸锌溶液中锌粉净化除镉

崔武江¹, 曾 鹏², 甄 勇^{1,3}, 李兴彬¹, 魏 昶¹, 罗兴国¹, 周子豪¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655000;
3. 四川盛屯锌锗科技有限公司, 四川 雅安 625000)

摘要: 锌粉单耗高和净化除镉渣中镉含量低是硫酸锌溶液锌粉置换除镉存在的共性难题, 其核心原因是锌粉被产物层包裹降低其反应活性。基于此提出了机械活化强化硫酸锌溶液两级锌粉逆流置换除镉新方法, 一级添加较低系数的锌粉产出高镉品位的净化渣, 二级添加较高系数的锌粉, 以控制硫酸锌溶液中镉达到溶液净化质量要求。研究表明, 在总锌粉添加系数为 1.02、反应温度 60 °C、反应时间 60 min 的条件下, 当一级锌粉添加系数为 0.9, 二级锌粉添加系数为 1.2 时, 一级净化后液中镉质量浓度由反应前的 1 530 mg/L 降低至 60~70 mg/L, 一级净化产出的镉渣中镉含量富集至 81.54%, 锌含量小于 10%; 二级净化后液中镉质量浓度降低至 2~5 mg/L, 净化渣中的镉含量为 16.09%, 锌含量为 56.04%。一级净化渣主要物相为单质镉, 二级净化渣的主要物相是未反应的锌和部分单质镉。与传统一次净化工艺相比, 通过流体的剪应力和机械活化作用, 破坏了锌粉表面的包裹层, 消除了锌粉表面的包裹现象, 提高了锌粉利用效率, 降低了锌粉消耗, 提高了净化渣中的镉含量。

关键词: 硫酸锌溶液; 锌粉置换除镉; 两级净化; 流体剪应力; 机械活化

中图分类号: TF819.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2025)02-110-13

Mechanical activation enhances cadmium purification from zinc powder in zinc sulfate solution

CUI Wujiang¹, ZENG Peng², ZHEN Yong^{1,3}, LI Xingbin¹, WEI Chang¹,
LUO Xingguo¹, ZHOU Zihao¹

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China; 2. Yunnan Chihong Zinc Germanium Co., Ltd., Qujing, Yunnan 655000, P. R. China;
3. Sichuan Shengtun Technology Co., Ltd., Ya'an, Sichuan 625000, P. R. China)

Abstract: Excessive zinc powder consumption and low cadmium content in purified cadmium removal residues are persistent challenges in cadmium removal from zinc sulfate solution via zinc powder replacement. The primary cause is the reduced reactivity of zinc powder due to encapsulation by product layers. To address this, a

收稿日期: 2023-12-04 网络出版日期: 2024-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(52164039); 云南省科技厅重大科技专项计划项目(202202AG050025); 云南省应用基础研究计划项目(202001AT070079)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (52164039), Major Science and Technology Special Program of Yunnan Provincial Department of Science and Technology(202202AG050025), and Yunnan Provincial Applied Basic Research Program(202001AT070079).

作者简介: 崔武江(1995—), 硕士研究生, 主要从事湿法冶金学方向的研究, (E-mail)2210031140@qq.com。

通信作者: 李兴彬, 教授, 博士, 主要从事湿法冶金学方向的研究, (E-mail)lixingbin2018@163.com。

novel two-stage countercurrent replacement method with mechanical activation was proposed. This method involves adding low-coefficient zinc powder in the first stage to facilitate cadmium enrichment and high-coefficient zinc powder in the second stage to achieve the desired cadmium removal from zinc sulfate solutions, meeting solution purification standards. Experimental results show that, under optimal conditions (total zinc powder addition coefficient of 1.02, reaction temperature of 60 °C, and reaction time of 60 min), using a primary zinc powder addition coefficient of 0.9 and a secondary zinc powder addition coefficient of 1.2 reduced cadmium concentration in the solution from 1 530 mg/L to 60–70 mg/L after the first stage. This process enriched the cadmium content in the primary purification residue to 81.54%, with zinc content below 10%. Following secondary purification, cadmium concentration in the solution further decreased to 2 mg/L to 5 mg/L, while the purification residue contained 16.09% cadmium and 56.04% zinc. Phase analysis revealed that the primary purification residue predominantly consisted of elemental cadmium, whereas the secondary residue contained unreacted zinc and some elemental cadmium. Compared with traditional primary purification methods, the introduction of fluid shear stress and mechanical activation effectively disrupted the encapsulation layer on zinc powder surfaces, eliminating the the wrapping effect, enhancing zinc powder utilization efficiency, reducing consumption, and increasing cadmium content in the purification residues.

Keywords: zinc sulfate solution; zinc powder replacement for cadmium removal; two-stage purification; fluid shear stress; mechanical activation

镉是对湿法炼锌电积工序有害的杂质元素之一,也是锌精矿常见的伴生有价金属。传统工艺从硫酸锌溶液中净化除镉需要添加理论倍数1~3倍的过量锌粉,且净化渣中镉含量低,残留锌含量高,不利于伴生镉的富集提纯^[1-3]。因此,在硫酸锌溶液净化过程中如何实现低锌粉耗量的净化、并获得镉含量高的镉渣,为镉的资源化利用提供基础条件,对湿法炼锌过程降低镉回收成本及锌粉单耗,提高工艺经济性有重要的意义^[4]。

目前,硫酸锌溶液净化除镉的方法可分为锌粉置换法^[5-6]、锌浮渣除镉法^[7-8]、锰粉净化法^[9]、萃取法^[10-13]等。锌粉置换除镉是应用最为广泛的方法,但是锌粉置换过程未反应锌粉颗粒被净化产物层包裹、净化镉渣中镉含量低导致镉回收工序长是该方法普遍存在的主要问题^[14];锌浮渣除镉法具有充分利用锌浮渣中残留金属锌、降低净化过程锌粉耗量的优势,也存在锌浮渣中粗粒锌粉含量多导致净化渣中锌含量高、净化添加过程扬尘大导致作业环境差的不足^[15-20]等问题;锰粉净化法需要添加单质锰粉,增加净化成本^[21-22];萃取法中,萃取剂多为有机物,萃取剂成本高,水相中残留有机物难以除去,影响锌电积效率^[23]。

围绕传统净化过程产出的低品位镉渣的资源化利用,众多学者开展了大量研究。汤顺贤等^[24]采用“浆化-酸浸-锌粉置换-酸洗-水洗”工艺对铜镉渣中的镉进行回收,在置换温度50 °C、锌粉用量为理论用量的1.2倍、搅拌速率80 r/min、置换时间20 min、澄清时间40 min的条件下得到品位达到78.7%的海绵镉;何良惠等^[25]在“铜镉渣-粉碎-浸出-过滤-锌粉置换-压滤”工艺下,溶液的pH值为4,温度50 °C,锌粉用量为理论量的1.22倍,反应时间1 h的条件下得到69.6%的海绵镉;汪胜东等^[26]为了降低锌粉消耗,提出“浸出-置换-压饼-溢流浆料造液-二次置换-压饼”的工艺,对含锌30%~50%、含铜1.5%~5%、含镉5%~10%的铜镉渣在置换温度55 °C、置换时间1 h、溶液酸化pH=2.5~3.0的条件下,产出含镉70%的海绵镉。

综上所述,目前硫酸锌溶液净化除镉及镉回收工艺流程较为冗长,没有实现降低锌粉耗量与提高海绵镉品位的双重目的。基于此,本研究拟提出机械活化强化两级锌粉逆流净化除镉的思路,在控制硫酸锌溶液中镉残留质量浓度达到硫酸锌溶液质量要求的同时,机械活化破坏锌粉表面的包裹层,提高金属锌粉的利用效率,降低锌粉消耗,实现净化渣中镉的富集,直接获得高品位镉渣。

机械活化强化锌粉净化除镉是一种新的技术方法,通过机械活化强化手段,提高了锌粉的净化除镉效率和镉渣品位。机械活化强化技术能够改变锌粉表面的物理化学性质,增大锌粉的比表面积,提高其与镉离子的吸附和反应能力。这种技术创新使得机械活化强化技术具有更强的针对性,为未来的提高镉渣含量研究

提供了新的思路和方法。机械活化强化技术具有操作简便、成本低廉、效果好等优点,能够大大提高锌粉的净化除镉效率,降低处理成本^[27]。

笔者第一次在湿法炼锌除镉方面引入机械活化的概念,探究在一级反应中不同锌粉系数对除镉效果的影响,以及在二级反应中,对不同镉质量浓度的溶液加入过量锌粉时,对镉质量浓度的影响;对二级渣机械活化,进行返渣实验,返渣量不同,除镉效果也不同;针对实验结果,二级反应加入机械活化进行连续实验,实验结束后,用火焰原子吸收仪或 ICP-MS 法测定液样中的杂质离子浓度,分别采用 XRD 和扫描电镜表征净化渣。

1 实 验

1.1 实验原料

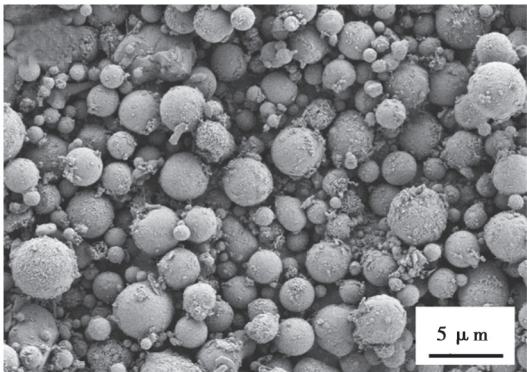
实验所使用的原料含镉硫酸锌溶液与锌粉,均取自云南某炼锌企业。含镉硫酸锌溶液为锌焙砂中性浸出-浓密沉降后得到的中性浸出液,硫酸锌溶液和锌粉的化学组成分别如表 1 和表 2 所示。由表 1 可知,锌焙砂中性浸出液具有镉质量浓度(1.53 g/L)高,铜、钴、镍等杂质的质量浓度较低的特点。由表 2 可知,有效锌含量为 89.41%。此外,还含有少量的铅、氯、铁等。原料锌粉的 XRD 物相和 SEM 分析结果如图 1 所示,结果表明锌粉呈规则球形,粒度大小不均,主要物相为金属锌和少量氧化锌,氧化锌是金属锌粉表面被氧化所形成。在净化化学反应过程中,氧化锌包裹在锌粉表面,降低了锌粉活性,不利于置换反应的进行。

表 1 含镉硫酸锌溶液的主要成分组成及质量浓度

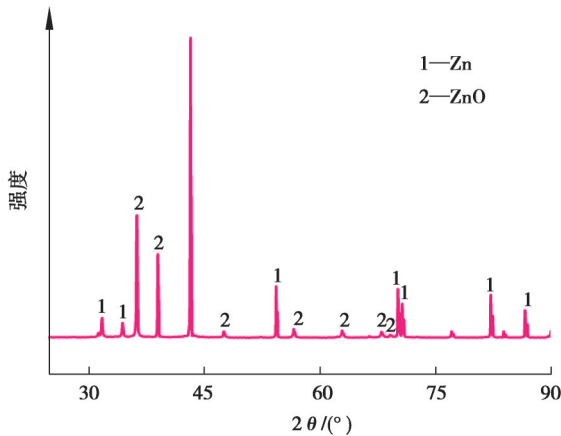
Table 1 The main component composition and concentration of zinc sulfate solution containing cadmium					
元素	Zn/(g·L ⁻¹)	Cd/(g·L ⁻¹)	Cu/(mg·L ⁻¹)	Co/(mg·L ⁻¹)	Ni/(mg·L ⁻¹)
质量浓度	114.9	1.53	43.94	9.84	4.09

表 2 锌粉的主要化学成分

Table 2 Main chemical components of zinc powder									%
有效锌	Pb	Cl	Fe	Cu	Cd	F	Sb	Co	
89.41	0.56	0.12	0.10	0.04	0.03	0.02	0.02	0.000 2	



(a) SEM图



(b) XRD图谱

图 1 锌粉 XRD 图谱和 SEM 图
Fig. 1 XRD and SEM plot of zinc powder

1.2 机械活化原理

锌粉净化除镉是用较负电性的锌从硫酸锌溶液中还原较正电性的金属离子,基本反应可表示为

$$\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+} \tag{1}$$

锌粉置换中,锌、镉离子的电极电位分别是, $U_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762\ 8\ \text{V}$, $U_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.402\ 6\ \text{V}$,可以利用镉与锌

的电极电位差异,利用锌粉使溶液中的镉被置换出来。置换出来的镉产物会包裹在锌粉表面,这就需要通过机械研磨来活化锌粉,使其表面裸露出来。

机械活化是利用机械力对产物进行研磨、压缩、剪切、冲击等,对产物施加机械力,而导致这些物质的理化性质改变、晶体结构破坏,使产物颗粒与其接触的各种形态物质之间发生一系列化学变化的现象。很多研究表明,当产物颗粒经过机械研磨作用时,不仅会使产物的宏观形貌、颗粒细度发生变化,而且产物内部的微观结构、理化性质也可能发生变化。锌粉经过机械研磨作用产生的机械能能够激发它的潜在活性^[28-29]。产物受到机械力作用,颗粒粒度减小、比表面积增大,而且还会导致物质晶体结构破坏,如晶格发生畸变、结晶程度降低、无序化程度增大。产物经过研磨,使产物层解聚,在颗粒表面及内部产生裂纹,从而使离子、分子可以通过裂纹更容易进入产物结构内部,促进锌粉颗粒反应和置换,这也是锌粉潜在活性得到激发提高的重要原因^[30-31]。反应原理示意图如图2所示。

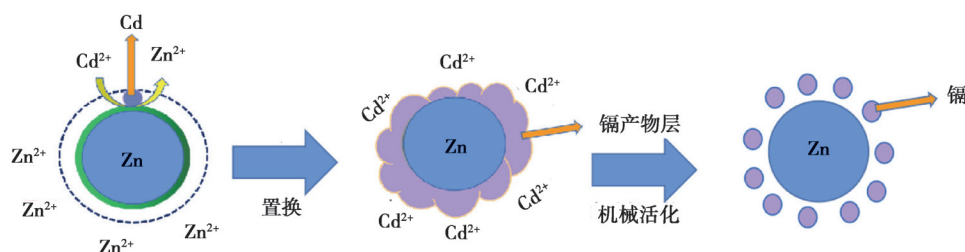


图2 反应原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of reaction principle

1.3 实验方法

1.3.1 两级间断置换除镉方法

锌粉置换除镉及制备高品位镉渣的实验研究采用两级净化。一级除镉准确量取锌焙砂中上清5 L置于烧杯中,锌粉添加系数为溶液中镉含量的0.75、0.8、0.9倍,锌粉热水浆化后分成10等份在10 min内加完,反应总时间60 min,反应温度60℃,搅拌转速控制在260~280 r/min。二级锌粉置换除镉实验取一级净化后液5 L置于烧杯中,加入1.2倍的锌粉,锌粉热水浆化后分成10等份在10 min内加完,反应温度60℃,搅拌转速控制在260~280 r/min,反应总时间60 min,得到的二级净化渣经机械活化后返回一级进一步反应提高锌粉利用率。

1.3.2 两级连续净化除镉方法

一级连续净化实验温度控制在 $(60\pm 1)^\circ\text{C}$,反应时间60 min;二级反应温度控制在 $(60\pm 1)^\circ\text{C}$,反应时间60 min。一级反应添加的锌粉为镉含量的90%,二级反应添加的锌粉为镉含量的120%,目的是在一级净化过程获得高品位的镉渣,二级控制溶液终点的镉质量浓度。

在净化操作中,根据实验参数和净化槽的体积计算中上清和锌粉的添加速度,在一段两级净化除镉工艺中,一级净化由2个2 000 mL串联的净化槽(分别为1#槽和2#槽)与A沉降槽组成,二级净化由2个2 000 mL串联的净化槽(分别为3#槽和4#槽)与B沉降槽组成,中上清的流量控制值为66.67 mL/min。通过蠕动泵控制中上清的流量,浆化锌粉采用人工添加,每间隔1 min添加一次锌粉浆液。中上清通过水浴锅预热至60℃,锌粉和中上清加入1#槽,待1#槽填满物料后溢流到2#槽继续反应。A沉降槽产出的净化料液经沉降后,得到一级反应的净化后液和底流,一级净化后液流入3#槽进行二级置换除镉,一级底流过滤产出镉渣。当3#净化槽开始流入1#沉降槽净化后液时,添加锌粉进行二级除镉反应,3#净化槽填满后溢流至4#净化槽进一步除镉,产出二级净化除镉后液。B沉降槽的底流机械活化,破坏镉锌表面的包裹层,使更多的锌粉暴露出来后返回1#净化槽,每间隔10 min返一次底流。机械活化强化锌粉两级逆流净化除镉工艺流程如图3所示。

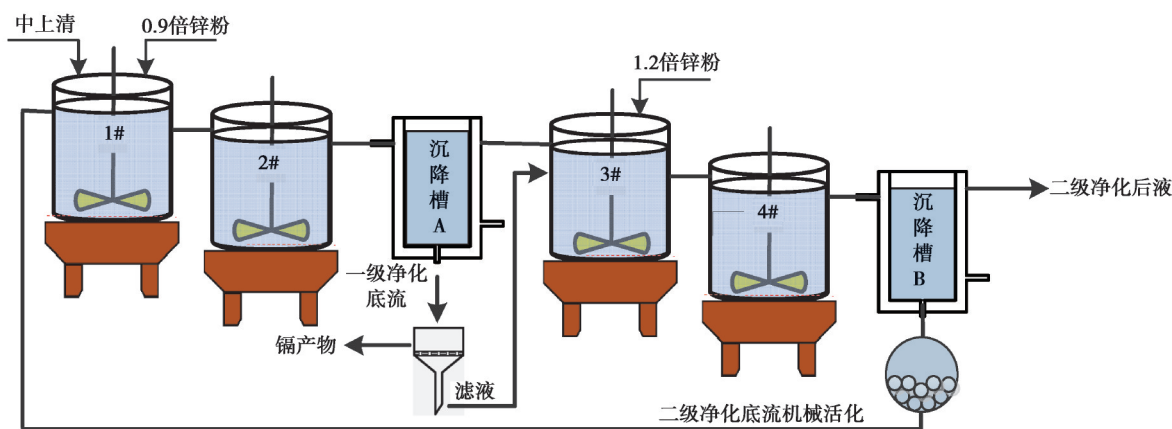


图 3 中上清-锌粉机械活化两级逆流净化工艺图

Fig. 3 Two-stage countercurrent purification process diagram of mechanical activation of supernatant-zinc powder

1.3.3 净化渣的处理及分析

实验产出的净化渣首先采用 60 °C 的去离子水淋洗渣中残留的硫酸锌;再用无水乙醇洗涤,自然挥发干燥;将自然挥发干燥的净化渣在环氧树脂中制样,再采用磨抛机打磨样品的横截面,边加无水乙醇边抛光可以降低样品被氧化的概率;再用无水乙醇将抛光好的样品密封保存,避免被氧化。净化渣采用 XRD(D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪)、扫描电镜(捷克 TESCAN MIRA LMS)进行表征,采用火焰原子吸收 PinAAcle 500 仪器分析其化学组成。

2 结果与讨论

2.1 两级间断置换除镉实验研究

2.1.1 一级置换除镉实验

量取中上清置于烧杯中,预热至 60 °C。分别称取不同系数的锌粉,锌粉通过热水浆化后分成 10 等份,分 10 次加,10 min 加完。热水可以活化溶解锌粉表面的氧化层,提高锌粉利用率,实验结果如图 4 所示。随着时间的延长,溶液中的镉含量呈现下降的趋势,而且随着锌粉加入量的增加,溶液镉质量浓度降低;对比不同锌粉加入量的实验结果表明,添加 0.9 倍锌粉的除镉效果最好。当一级除镉反应锌粉添加量为 0.9 时,镉的质量浓度由 1 530 mg/L 降低至 150 mg/L,镉的脱除率约 90%。

硫酸锌溶液中锌粉置换除镉反应属于液固两相反应,反应速度通常受扩散速度和化学反应速度限制,增加反应界面的比表面积可加快反应速度。增加反应界面可通过增加锌粉总表面积来实现,锌粉总表面积与锌粉添加量和锌粉粒度有关。因此,在同一锌粉粒度分布范围内,增加锌粉添加量在动力学方面可促进锌镉置换反应,提高镉净化效果和锌粉利用率。实验所用的锌粉粒度主要分布在 12 μm 以下,粒度分布如图 5 所示。

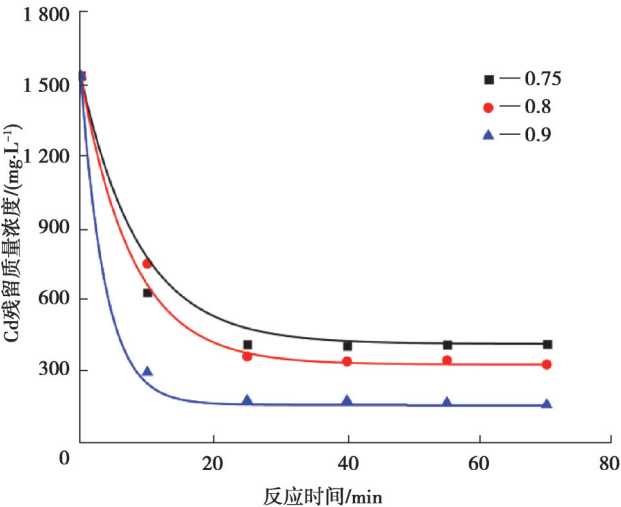


图 4 不同锌粉加入量的除镉效果

Fig. 4 Cadmium removal effect of different zinc powder dosages

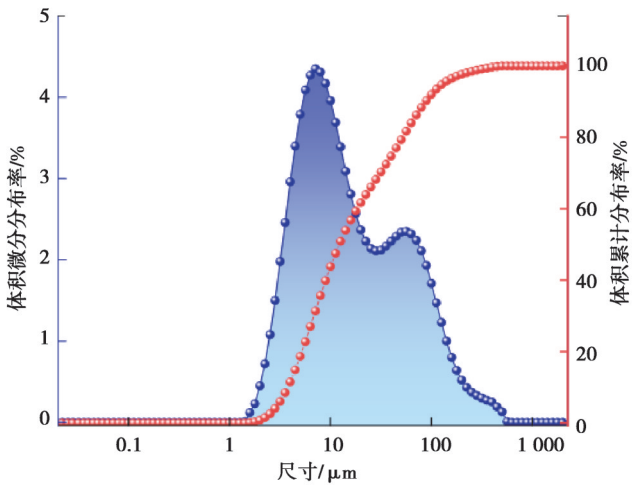


图 5 锌粉粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of zinc powder

2.1.2 二级置换除镉实验

量取一级除镉后液置于烧杯中,预热至 60 ℃,称取理论值 1.2 倍的锌粉,锌粉浆化后分成 10 等份,分 10 次加完,加完后 5 min 取第一个样,之后每间隔 15 min 取样,反应时间 60 min。得到残留镉质量浓度如图 6 所示。随着时间的延长,溶液含镉呈现下降的趋势,而且以 1.2 倍的锌粉加入量进行二次除镉时,无论前液镉含量多少,二级除镉后液在反应 45 min 后,镉含量都 ≤ 30 mg/L,达到了硫酸锌溶液的质量要求。

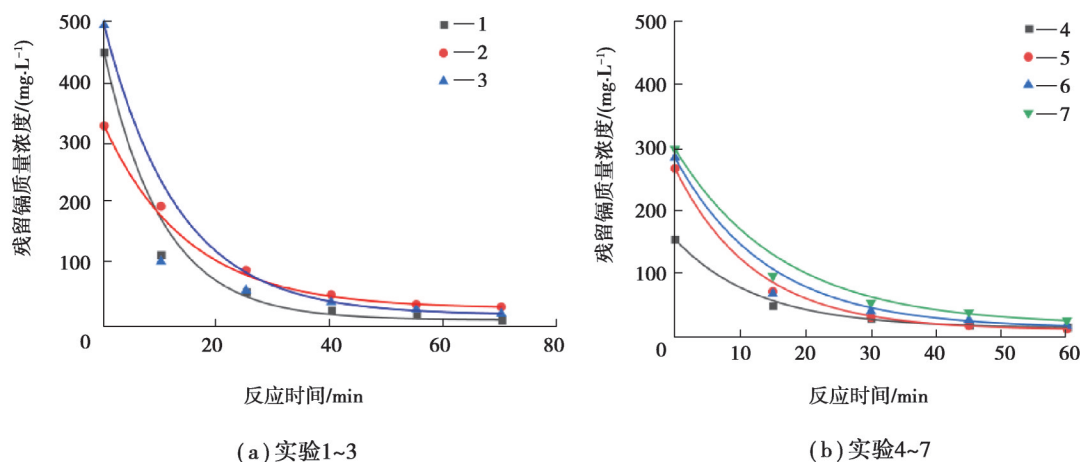


图6 锌粉对不同镉质量浓度溶液的除镉效果

Fig. 6 Cadmium removal effect of zinc powder on solutions with different cadmium concentrations

2.1.3 二级除镉渣返一级实验

将二级除镉实验的净化渣经机械活化后返回一级除镉实验,除镉后液镉质量浓度的变化情况如图 7 所示。返渣反应 15 min 后,一级除镉后液中的镉质量浓度得到不同程度降低,降至 150~130 mg/L,镉的脱除率约 80%~90%,表明机械活化后的二级渣能够除去溶液中的部分镉。机械活化可以破坏锌粉表面的产物层,使锌粉表面裸露出来,提高锌粉的利用率和降低渣中锌的含量,减少了锌粉的消耗。一次性返渣 3 g/L 与 2 g/L 溶液中残留的镉质量浓度相差不大,但由于二级除镉实验是加入过量的锌粉,渣中残留的金属锌粉含量较多,一次性加入过多会降低镉渣的品位,在后续连续实验中应少量多次返渣,保证净化渣中镉含量的稳定。

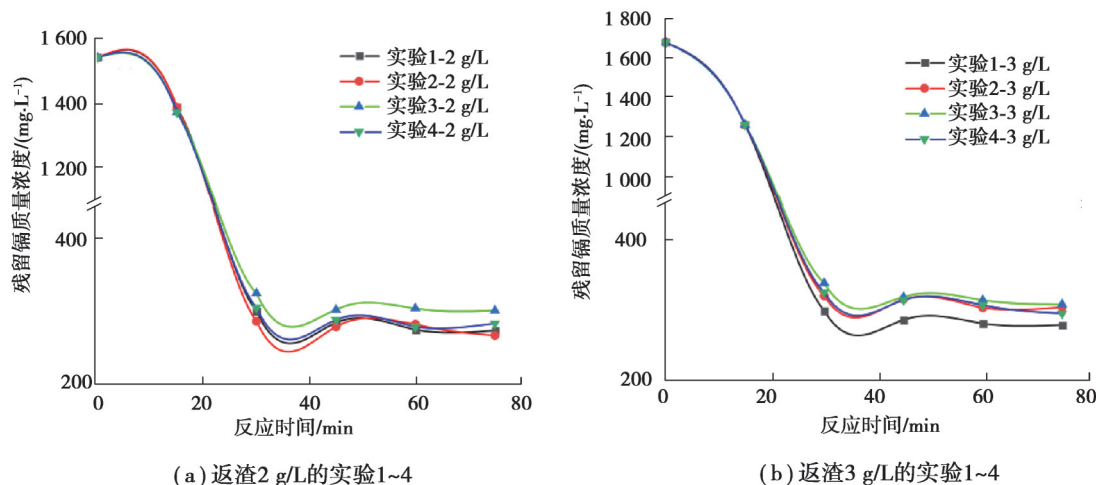


图7 返渣后加 0.9 倍的锌粉后的镉质量浓度变化图

Fig. 7 Change of cadmium concentration after adding 0.9 times of zinc powder after slag return

返渣实验结束后,返渣后液添加 1.2 倍锌粉继续反应,各元素平均质量浓度的变化情况如图 8 所示,二级除镉后液的镉质量浓度低于 20 mg/L,钴和镍的质量浓度较中浸液的质量浓度差异不大,铜的质量浓度为 0.05 mg/L。实验结果表明,二级除镉渣返一级净化过程中,镉能得到有效脱除,低质量浓度的钴镍净化难度大,需要更高倍数的锌粉和更高温度,所以钴和镍的质量浓度稳定不变(7~8 mg/L),这对提高一级净化渣中镉的品位是有利的。

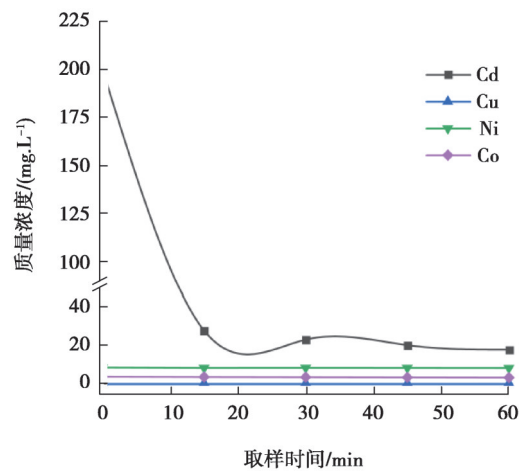


图 8 二级除镉溶液中 Ni、Cd、Cu、Co 质量浓度变化图

Fig. 8 Change of Ni, Cd, Cu and Co concentrations in secondary cadmium removal solution

2.1.4 净化渣的分析

机械活化前后的一级渣分析对比情况如表 3 所示,机械活化前一级净化渣中,镉低于 65%,平均镉含量只有 59.43%,平均锌含量为 10.14%;机械活化后,渣含镉达到 80% 以上,平均镉含量为 85.28%,平均锌含量为 4.33%。二级除镉渣返一级净化的工艺实现了高品位镉渣的制备。

表 3 机械活化前后一级净化渣对比分析

Table 3 Comparative analysis of first-stage purified residue before and after mechanical activation

实验渣	次数	锌粉加入理论倍数	渣分析/%	
			Zn	Cd
机械活化前	1	0.9	8.13	64.86
	2	0.9	8.75	60.13
	3	0.9	14.36	53.31
机械活化后	1	0.9	5.07	87.81
	2	0.9	4.25	83.42
	3	0.9	3.67	84.61

未进行机械活化的锌粉颗粒的剖面的微观形貌和元素分布如图 9 所示。图像有明显的分层现象,颗粒表面的 O 元素和 S 元素分布较为集中,且锌粉颗粒表面被氧化锌、硫酸锌或碱式硫酸锌包裹,很大程度限制了锌粉置换除镉的反应过程。

由图 10 可知,机械活化后的二级净化渣中锌粉颗粒表面包裹的镉变少,锌粉表面的包裹现象得到减缓。表明此时锌粉表面的产物经过机械活化的作用使锌粉裸露出来,可以继续跟溶液中的镉反应,这不仅可以降低了净化渣中锌的含量,还可以提高了镉的品位。由表 4 可知,机械活化前后二级渣的比表面积从 1.549 m²/g 增长到了 9.883 m²/g,由此可以推断净化渣镉含量的提升正是因为锌粉比表面积的增大,导致反应界面增大,镉离子得以持续跟锌粉反应。

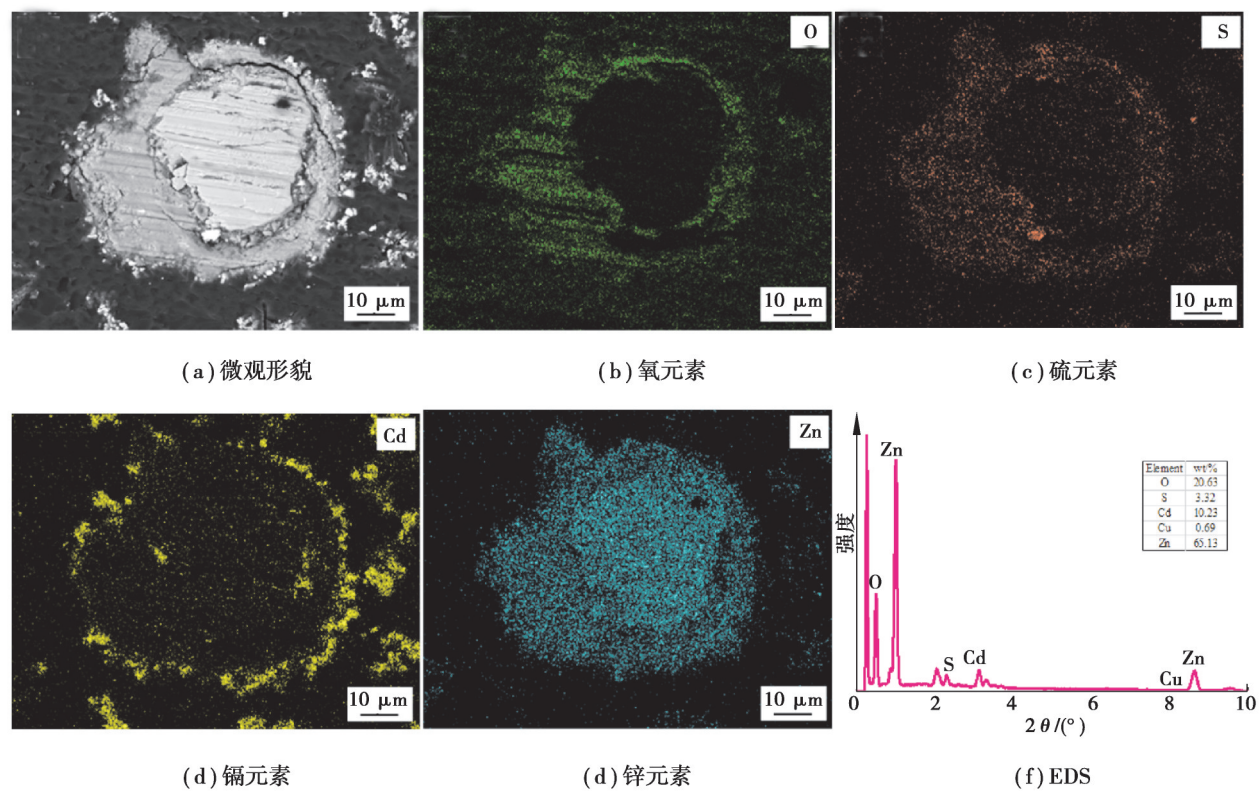


图 9 未进行机械活化的二级净化渣的 SEM-EDS 分析

Fig. 9 SEM-EDS analysis of mechanically activated secondary purification residues was not performed

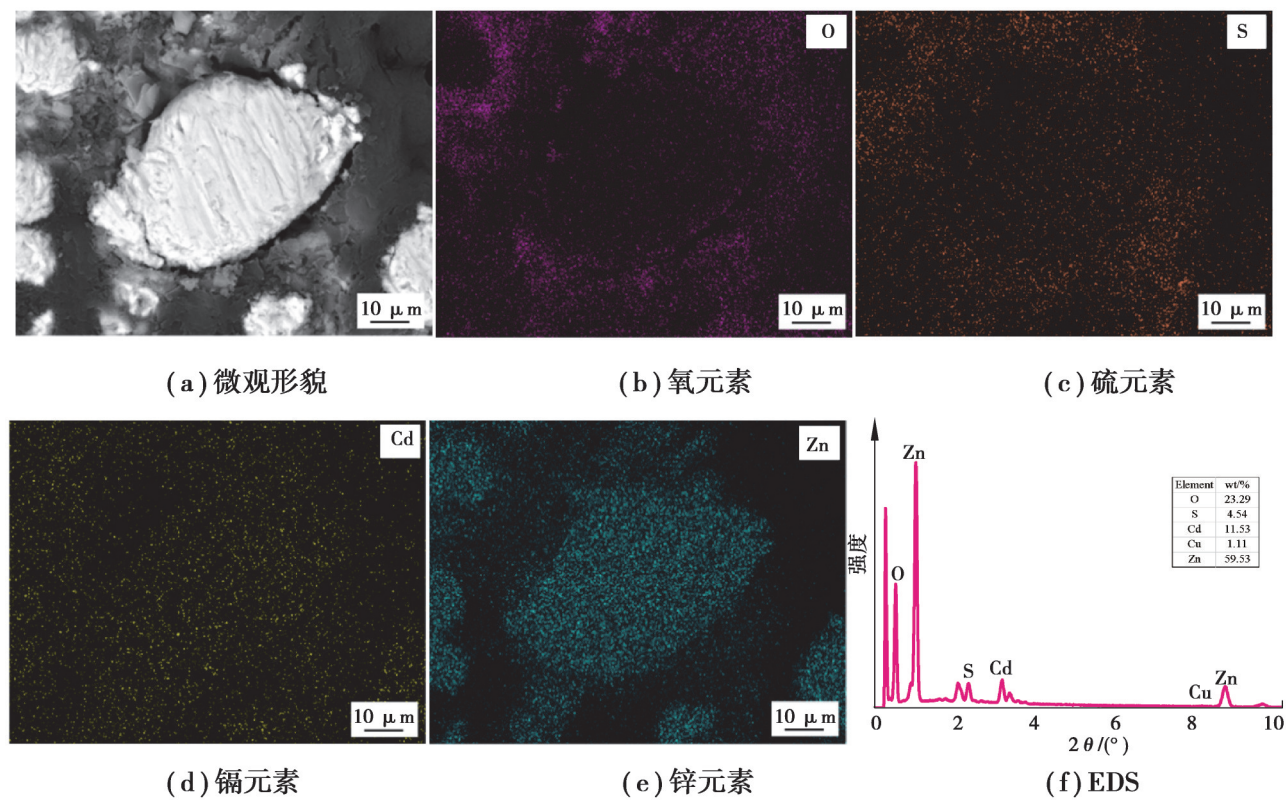


图 10 机械活化后二级净化渣的 SEM-EDS 分析

Fig. 10 SEM-EDS analysis of secondary purification slag after mechanical activation

表 4 二级渣机械活化前后的比表面积变化

Table 4 Changes in specific surface area of secondary slag before and after mechanical activation			
活化前/后	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
机械活化前	1.549	0.008 13	32.263
机械活化后	9.883	0.077 80	30.641

2.2 两级连续置换除镉实验

2.2.1 净化液和净化渣成分分析

两级连续置换除镉实验共开展了3次,第一次连续运行时间为300 min,第二次连续运行时间为420 min,第三次连续开展的时间为480 min,每间隔一定时间取样分析净化液中的镉质量浓度,为保证净化过程净化槽中渣的含量,过程不取净化渣。图 11 和表 5 是连续净化实验结果。连续反应时间达 180 min 后,1#和3#净化槽的镉质量浓度相对稳定,1#净化槽镉质量浓度约 100 mg/L,3#净化槽镉质量浓度约 30 mg/L。实验 1 的净化渣中镉的含量达到 80.3%,锌的含量为 9.94%。实验 2 的净化渣中,镉的含量达到 82%,锌的含量为 9.54%。在实验 3 中,一级净化渣中,镉的含量为 82.33%,锌的含量为 9.00%;3 组实验一级渣的平均镉含量为 81.54%,锌含量低于 10%;二级渣平均镉含量为 16.09%,平均锌含量为 56.04%。由此可见,机械活化强化硫酸锌溶液中锌粉净化除镉的技术不仅有助于提高锌粉的净化效率,提高镉渣的含量,降低锌粉的耗量,还可以降低处理成本,为实际工业应用提供了可能性。

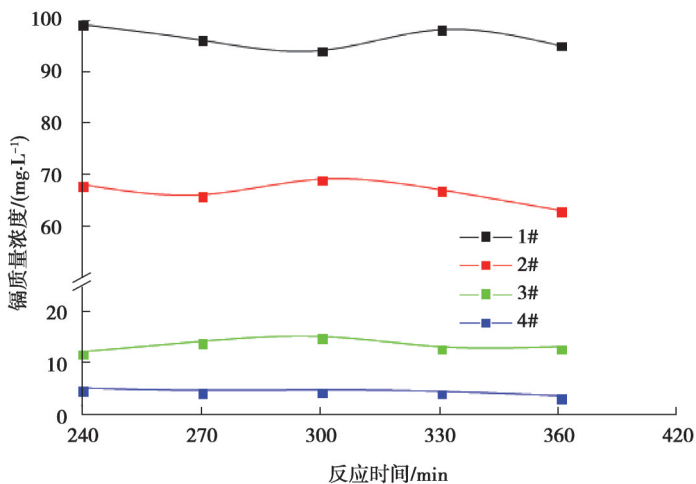


图 11 一级实验各槽镉的平均质量浓度变化图

Fig. 11 Graph of the average concentration change of cadmium in each tank of the first-level experiment

表 5 净化渣中锌和镉的含量

Table 5 The content of zinc and cadmium in the purification residue						%
成分	实验 1#		实验 2#		实验 3#	
	一级渣	二级渣	一级渣	二级渣	一级渣	二级渣
Zn	9.94	55.84	9.54	56.01	9.00	56.28
Cd	80.30	15.88	82.00	16.14	82.33	16.25

2.2.2 净化渣的分析

3 次实验所得的一级净化渣并无明显差异,微观形貌如图 12 所示。锌粉表面由光滑变得粗糙,产生的净化镉渣颗粒较细,呈树枝状。反应未完全的锌粉颗粒较大,且发生团聚现象。反应未完全锌粉颗粒的剖面的微观形貌和元素分布如图 13 所示,样品中 Zn、Cd 元素的分布的规律较为明显。最外层是 Cd,最内层是 Zn。在 SEM 检测时,添加了背散射探头(BSED)。因此,在 SEM 图像中会呈现不同明亮度的区域。背散射电子

是入射电子经样品中原子核的散射产生的,其产额与样品的原子序数呈单调递增关系,因此,背散射像能反映观察区域轻、重元素的分布。根据原子系数的大小, $Cd > Zn$ 。所以在图 13 的 SEM 图中最亮的区域的 Cd,中间区域稍暗淡一点的区域是 Zn。推断出锌粉外层被净化产物镉和硫酸锌或碱式硫酸锌包裹,阻碍了锌粉的反应。实验过程中实现了二级渣返回 1#净化槽,在蠕动泵的挤压力、以及流体的剪应力作用及球磨机的机械活化作用,破坏了包裹在锌粉表面的产物层以及氧化层,裸露出新鲜的锌粉表面,使其继续进行反应,提高了锌粉利用率和渣中镉的含量,降低了渣中锌的含量。由此可见,机械活化不仅可以在矿物的溶解和浸出方面起到作用,还在湿法冶金和资源回收和杂质的处理方面有着巨大的前景。

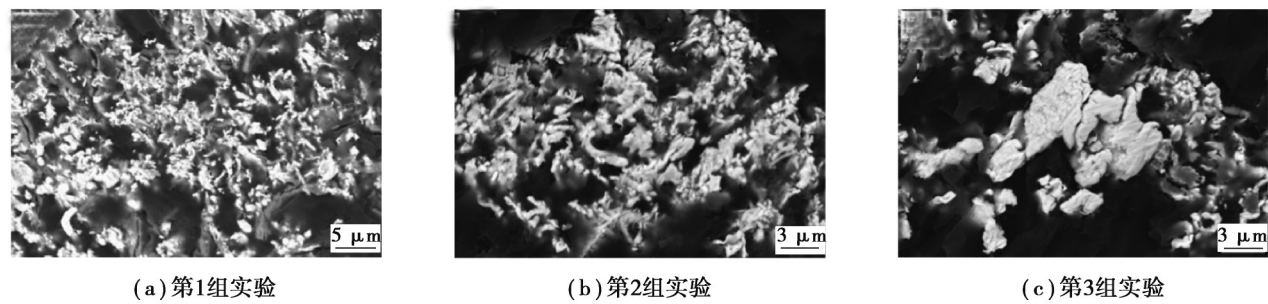


图 12 一级净化渣的微观形貌(SEM)图

Fig. 12 Microscopic morphology(SEM) diagrams of primary purification residue

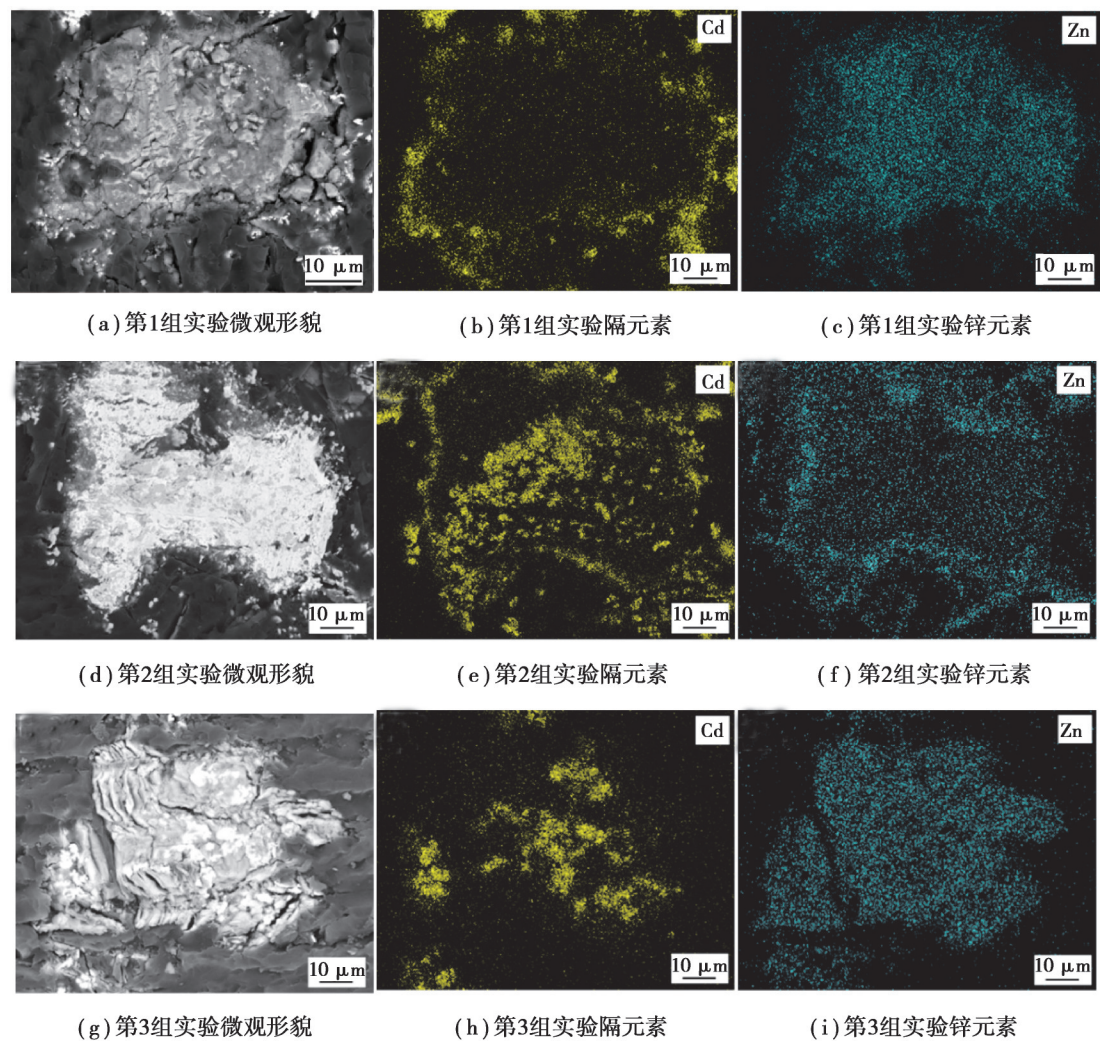


图 13 3次连续一级净化渣元素分布的SEM-EDS分析

Fig. 13 SEM-EDS analysis of element distribution of three successive primary purified slags

3组实验所得一级净化渣、二级渣的XRD图谱如14所示,图14(a)谱显示净化渣中均为金属镉的物相,是因为一级净化过程中生成大量单质镉,且部分单质镉包覆在残留的金属锌粉表面,故采用X-射线衍射(XRD)分析,检出得到的均为单质镉的衍射峰。图14(b)显示渣中含有单质镉、金属锌和氢氧化镉的物相。由于二级净化除镉加入过量的锌粉,未反应的锌粉与氢离子反应,溶液酸度降低,导致氢氧化镉的生成和大量的锌粉存留。

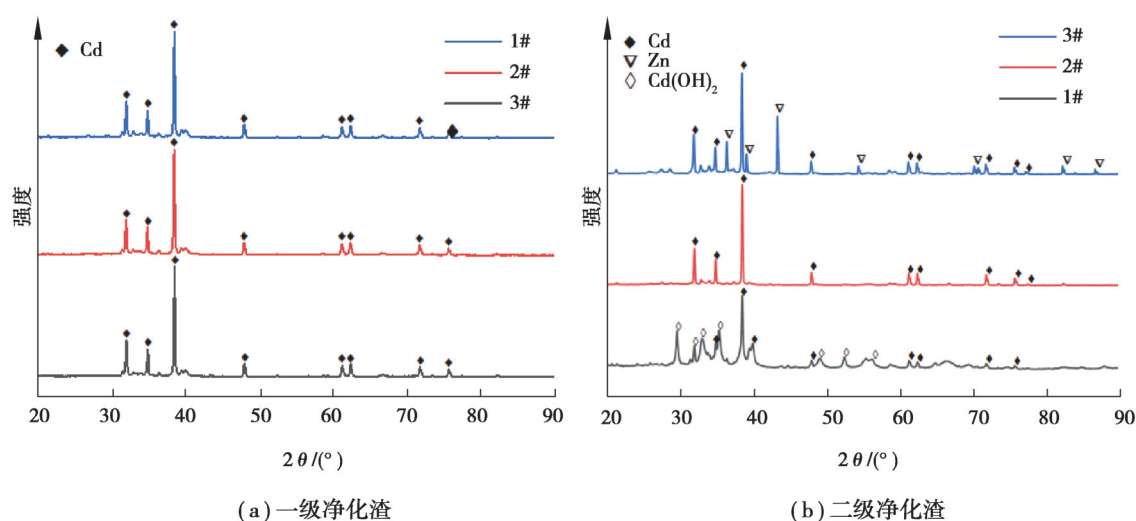


图14 实验1~3#净化渣的XRD图谱

Fig. 14 XRD pattern of experiment 1~3# purified slag

3 结 论

1)在单段的实验研究中,机械活化可以将净化渣中的镉含量从59.43%提升到85.28%,这不仅说明机械活化可以增强锌粉的除镉效果,还可以使镉的品位得到提升,为以后的镉资源回收利用缩短处理时间,提高处理效率。这对于炼锌产业的镉渣品位低、难处理的问题提供了一个很好的思路和方法。

2)在连续实验中,采用机械活强化硫酸锌溶液两级锌粉逆流置换除镉可以降低锌粉消耗和获得镉含量高的镉渣。在总锌粉添加系数为1.02、反应温度60℃、反应时间60 min、一级反应添加的锌粉系数为0.9倍、二级反应添加的锌粉系数为1.2倍的条件下,产出的镉渣中的镉含量富集至81.54%,锌含量小于10%,净化后液中镉质量浓度降低至2~5 mg/L。一级置换产出了高镉品位的净化渣,二级置换后硫酸锌溶液中镉达到溶液净化质量要求。

3)在单段和连续实验中的镉渣品位具有一定的差异,未来可以进一步研究其参数控制以及球磨设备的改进方面,使镉的品位可以达到更高。机械活化在各种净化除杂方面也有一定的作用,特别是现在钴的富集问题上,也可以有很好的利用。

参考文献

- [1] 刘永帅,张旭.湿法炼锌净化除钴工艺现状及发展趋势[J].矿冶,2012,21(3): 65-69.
Liu Y S, Zhang X. Current situation and development of process of purification of cobalt during zinc hydrometallurgy[J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(3): 65-69. (in Chinese)
- [2] 王达.浅析湿法炼锌净化除钴的影响因素[J].中国有色冶金,2012,41(5): 11-14.
Wang D. Influencing factors on cobalt removal by purification in zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(5): 11-14. (in Chinese)
- [3] 吴钧,曾鹏,周中华,等.常规两段浸出法提高锌焙烧矿中铜回收率的研究[J].铜业工程,2022(6): 74-78.
Wu J, Zeng P, Zhou Z H, et al. Study on improving copper recovery of zinc roasted ore by conventional two-stage leaching[J]. Copper Engineering, 2022(6): 74-78. (in Chinese)

- [4] 蒋继穆. 我国锌冶炼现状及近年来的技术进展[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(5): 19-23.
Jiang J M. Current status and recent technical progress of zinc smelting in China[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, 35(5): 19-23. (in Chinese)
- [5] Zhou P, Li D M, Chen Z. Mass transfer process in replacement-column purification device in zinc hydrometallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2660-2664.
- [6] 李剑利. 海绵镉置换过程中的生产控制[J]. 有色矿冶, 2013, 29(1): 39-41.
Li J L. The production control in the process of the sponge cadmium displacement[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2013, 29(1): 39-41. (in Chinese)
- [7] 肖泓, 甄勇, 李春林, 等. 硫酸锌溶液锌粉逆流置换除镉及直接制备海绵镉[J]. 有色金属工程, 2023, 13(5): 53-60.
Xiao H, Zhen Y, Li C L, et al. Removal of cadmium from zinc sulfate solution by zinc powder countercurrent replacement and direct preparation of sponge cadmium[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(5): 53-60. (in Chinese)
- [8] 杨晓冬, 张新智, 杨金勇. 锌浮渣循环利用除镉的探索研究[J]. 世界有色金属, 2019(23): 5-6.
Yang X D, Zhang X Z, Yang J Y. Study on the recycling of zinc dross to remove cadmium[J]. World Nonferrous Metals, 2019(23): 5-6. (in Chinese)
- [9] 廉彩会, 姜仕发, 董凯, 等. 锌浮渣处理的研究与实践[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(6): 23-24, 51.
Lian C H, Jiang S F, Dong K, et al. Research and practice of zinc dross processing[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(6): 23-24, 51. (in Chinese)
- [10] 牛文敏, 马高峰, 周冲冲, 等. 锰粉代替锌粉去除硫酸锌溶液中铜镉研究[J]. 湖南有色金属, 2021, 37(2): 32-34.
Niu W M, Ma G F, Zhou C C, et al. Removal of copper and cadmium from zinc sulfate solution by manganese powder instead of zinc powder[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 37(2): 32-34. (in Chinese)
- [11] 刘洪璋, 张建学, 彭文彩, 等. 氧化锌烟尘湿法提取过程中金属锰粉除镉的研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 53-55, 59.
Liu H Z, Zhang J X, Peng W C, et al. Study on cadmium removal by metal manganese powder in zinc oxide dust hydrometallurgical extraction process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(1): 53-55, 59. (in Chinese)
- [12] Sole K C, Hiskey J B. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1/2/3): 345-365.
- [13] Abou-El-Sherbini K. Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldehyde[J]. Talanta, 2002, 58(2): 289-300.
- [14] Mellah A, Benachour D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, 45(8): 684-690.
- [15] van der Pas V, Dreisinger D B. A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1/2/3): 187-205.
- [16] 曾懋华, 奚长生, 彭翠红, 等. 治锌工业废渣中镉的回收利用[J]. 韶关学院学报(自然科学版), 2003, 24(12): 56-59.
Zeng M H, Xi C S, Peng C H, et al. Reclaim and utilization of cadmium from the annealed zinc industry sediment[J]. Journal of Shaoguan University (Natural Science), 2003, 24(12): 56-59. (in Chinese)
- [17] 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 J, Wang X Y, Ye L G, 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. (in Chinese)
- [18] 林海, 李真, 董颖博, 等. 修复钒镉复合污染水体的菌株分离及性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(5): 1418-1426.
Lin H, Li Z, Dong Y B, et al. Isolation and characterization of bacteria for vanadium and cadmium polluted water remediation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(5): 1418-1426. (in Chinese)
- [19] 唐巾尧, 王云燕, 徐慧, 等. 铜冶炼多源固废资源环境属性的解析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(10): 3811-3826.
Tang J Y, Wang Y Y, Xu H, et al. Analysis of resources and environmental attributes of multisource solid wastes from copper smelting processes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(10): 3811-3826. (in Chinese)
- [20] 陈子罗, 张建良, 刘征建, 等. 含锌粉尘团块脱锌行为研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(7): 1704-1711.
Chen Z L, Zhang J L, Liu Z J, et al. Research on dezincification of zinc-bearing dusts composite briquettes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(7): 1704-1711. (in Chinese)
- [21] 王云燕, 何紫彤, 唐巾尧, 等. 铜冶炼脱硫石膏渣的环境稳定性与重金属释放机制[J]. 中南大学学报(自然科学版),

- 2023, 54(2): 562-576.
- Wang Y Y, He Z T, Tang J Y, et al. Long-term environmental stability and heavy metals release mechanism of desulfurized gypsum sludge from copper smelter[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2023, 54(2): 562-576. (in Chinese)
- [22] 袁贵有. 从铜镉渣中回收镉的试验研究[J]. *有色金属再生与利用*, 2006(12): 21-22.
- Yuan G Y. Experimental research of recovering cadmium from slag bearing copper and cadmium[J]. *Non-Ferrous Metals Recycling and Utilization*, 2006(12): 21-22. (in Chinese)
- [23] 李秉龙, 银涛, 帅丽芳, 等. 镉污染及其防治对策[J]. *中国保健营养*, 2013(7): 790-791.
- Li B L, Yin T, Shuai L F, et al. Cadmium pollution and its prevention and control countermeasures[J]. *China Health Care & Nutrition*, 2013(7): 790-791. (in Chinese)
- [24] 汤顺贤, 陈科彤, 万宁, 等. 从铜镉渣中提取海绵镉的试验研究[J]. *矿冶*, 2014, 23(5): 65-68.
- Tang S X, Chen K T, Wan N, et al. Study on extraction of sponge cadmium from copper cadmium slag[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(5): 65-68. (in Chinese)
- [25] 何良惠, 李自强, 李升章, 等. 从铜镉渣中提取海绵镉的研究[J]. *无机盐工业*, 1991, 23(2): 31-35.
- He L H, Li Z Q, Li S Z, et al. Study on extraction of sponge cadmium from copper-cadmium slag[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1991, 23(2): 31-35. (in Chinese)
- [26] 邹小平, 汪胜东, 蒋训雄, 等. 铜镉渣提取镉绵工艺研究[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2010(6): 4.
- Zou X P, Wang S D, Jiang X X, et al. Process optimization research of extracting cadmium sponge from copper and cadmium residue[J]. *Nonferrous Metals: Smelting Part*, 2010(6): 4. (in Chinese)
- [27] 李佳佳, 赵相玉, 马立群, 等. 球磨对 ZnO 的结构、形貌和电化学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(6): 580-584.
- Li J J, Zhao X Y, Ma L Q, et al. Effect of mechanical milling on structure, morphology and electrochemical performance of zinc oxide powders[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(6): 580-584. (in Chinese)
- [28] Yang F Q, Wu C. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 276-282.
- [29] Setoudeh N, Paydar M H, Sajjadnejad M. Effect of high energy ball milling on the reduction of nickel oxide by zinc powder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623: 117-120.
- [30] Li J H, Jiang Q, Yu J, et al. Optimizing the size distribution of zinc borosilicate glass powder by organic solvent and tetradecylphosphonic based wet milling[J]. *Materials Letters*, 2023, 349: 134745.
- [31] Pontini L, Leitch J A, Browne D L. Mechanochemical Simmons-Smith cyclopropanation via ball-milling-enabled activation of zinc(0)[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(11): 4319-4325.

(编辑 郑洁)