



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114182108 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111533582.6

(22) 申请日 2021.12.15

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 王仕兴 张金梁 张利波 刘健

(74) 专利代理机构 天津煜博知识产权代理事务
所(普通合伙) 12246

代理人 朱维

(51) Int. Cl.

G22B 19/20 (2006.01)

G22B 3/46 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,属于湿法冶金技术领域。本发明针对硫酸锌净化阶段置换剂被产物层包覆、消耗量大、失活等问题,采用硫酸将含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~5.0,加热升温并维持温度为50~70℃,在搅拌条件下,加入金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除铜镉反应20~30min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料。本发明方法具有反应速度快、还原剂用量少,净化过程中析出的氢气少、容易实现硫酸锌溶液深度净化、净化渣中铜镉品位高、为硫酸锌电解液补充锰离子及保护阳极、不引入危害锌电积的杂质、工艺过程简单、磨料易分离回收及多次利用等特点。

1. 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,其特征在于,具体步骤如下:

采用硫酸将含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~5.0,加热升温并维持温度为50~70℃,在搅拌条件下,加入金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除铜镉反应20~30min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料。

2. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,其特征在于:含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 浓度为130~170g/L, Cu^{2+} 浓度为20~1000mg/L, Cd^{2+} 浓度为500~1500mg/L。

3. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,其特征在于:惰性磨料为 Al_2O_3 ,惰性磨料与金属锰粉质量比为(2~5):1。

4. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,其特征在于:金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的1.5~2.5倍。

5. 根据权利要求1所述超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,其特征在于:超声功率为75~300w。

一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,属于湿法冶金技术领域。

背景技术

[0002] 在湿法炼锌浸出过程中,溶液中的Fe、As、Sb、Ge等杂质大部分会由于浸出过程的中和水解作用除去,然而仍会残留有Cu、Cd等杂质。电积工序中这些杂质浓度过高会使电流效率和金属锌质量降低,电能消耗增加,对锌电积极其不利,所以在电积之前硫酸锌溶液必须进行净化,将Cu、Cd等杂质浓度降低至电积限度范围。传统的锌粉置换除铜镉法尽管工艺简单,但仍然存在锌粉需要理论量的2~3倍、净化渣含锌30~50%、净化渣含镉低等问题。究其原因:①被置换的铜、镉与锌形成电位更正的合金,降低置换反应的热力学推动力;②锌粉置换净化除杂过程,锌粉被置换产物包裹严重、易团聚、置换反应速度慢。

[0003] 金属锰的标准电极电位(-1.18V)比锌的电极电位(-0.76V)低,用锰作为还原剂,一方面可以增加被置换金属与还原剂间的热力学推动力,加快反应过程。另一方面,随着锌电积生产过程的进行,硫酸锌溶液中的 Mn^{2+} 会发生贫化而导致阳极寿命缩短和增加析出锌中铅含量。净化过程中金属锰作为硫酸锌溶液中铜镉的还原剂,在除铜镉的同时又起向溶液中补入 Mn^{2+} 的作用。用金属锰粉/或锰基合金粉来深度净化硫酸锌溶液中的杂质Ni和Co,该法也有仅用于净化Ni、Co,且净化时必须使用惰性气氛保护下,净化条件苛刻。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术下硫酸锌净化除铜镉的问题,提供一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,在超声波作用下,以金属锰粉为净化剂、 Al_2O_3 为惰性磨料,在特定温度和pH值下,金属锰粉加入待净化的硫酸锌溶液,开启搅拌使锰粉悬浮置换铜镉,实现硫酸锌溶液深度净化,并产出铜镉含量高的净化渣。

[0005] 一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0006] 采用硫酸将含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至3.5~5.0,加热升温并维持温度为50~70℃,在搅拌条件下,加入金属锰粉和惰性磨料并在超声条件下除铜镉反应20~30min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;

[0007] 所述含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 浓度为130~170g/L, Cu^{2+} 浓度为20~1000mg/L, Cd^{2+} 浓度为500~1500mg/L;

[0008] 所述搅拌速率为300~500rpm;

[0009] 所述惰性磨料为 Al_2O_3 ,惰性磨料与金属锰粉质量比为(2~5):1;优选的,惰性磨料的粒度为20~50目;

[0010] 所述金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的1.5~2.5倍,金属锰粉的粒度为

100~200目；

[0011] 所述超声功率为75~300w,超声波功率不宜过大,超声时间不宜过长,否则容易导致净化渣中的铜和镉反溶,造成硫酸锌净化液中铜和镉杂质浓度偏高；

[0012] 所述除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度小于1.0mg/L, Mn^{2+} 浓度为1~8g/L。

[0013] 超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的原理:超声波的热效应、机械效应及空化效应为硫酸锌溶液的净化除铜镉过程提供特定环境,可加快溶液中的离子传质,防止锌粉团聚及包裹;惰性磨料在搅拌过程中与置换剂产生摩擦和磨蚀,及时带走锰粉表面的铜镉产物,防止锰粉团聚及包裹,使锰粉在除杂反应中保持活性,从而实现降低锰粉用量、加速净化速度以及深度净化的目的;当同时施加超声波和惰性磨料时,既可以破坏置换还原剂锰粉表面包覆的产物层,使锰粉得到充分利用,实现深度除铜镉,同时也能降低还原剂的使用量和氢气的释放量、提高净化渣中铜镉的品位。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] (1) 本发明采用的金属锰粉还原电势高、活性强、用量少、成本低、对除镉净化效率高、不引入危害锌电积的杂质,同时可为硫酸锌电解液补充锰离子、保护阳极、提高阴极锌的质量;

[0016] (2) 本发明方法在超声波作用下,以金属锰粉为净化剂、 Al_2O_3 为惰性磨料,在特定温度和pH值下,金属锰粉加入待净化的硫酸锌溶液置换铜镉,工艺过程简单并容易实现工业化应用;

[0017] (3) 本发明方法具有反应速度快、净化过程中析出的氢气少、容易实现硫酸锌溶液深度净化、净化渣中铜镉品位高、磨料易分离回收及多次利用等特点。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0019] 实施例1:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0020] 采用硫酸将2L含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.8,加热升温并维持温度为50℃,在搅拌速率为500rpm条件下,加入2.4g金属锰粉和5g惰性磨料(Al_2O_3)并在超声功率为150W条件下除铜镉反应20min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;其中含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 浓度为166.5g/L, Cd^{2+} 浓度为360mg/L、 Cu^{2+} 浓度为500mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1;金属锰粉的粒度为150~175目,纯度为99.7%,金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的2倍;

[0021] 本实施例除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 0.36mg/L、 Cu^{2+} 0.14mg/L、 Mn^{2+} 1.89g/L,铜镉净化渣中含Cu28.47%、Cd16.94%、Mn11.52%、Zn17.67%,其它25.4%;铜的脱除率为99.97%,镉的脱除率为99.9%。

[0022] 实施例2:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0023] 采用硫酸将2L含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.5,加热升温并维持温

度为60℃,在搅拌速率为500rpm条件下,加入2.3g金属锰粉和6.6g惰性磨料(Al_2O_3)并在超声功率为75W条件下除铜镉反应30min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;其中含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 162.7g/L、 Cd^{2+} 780mg/L、 Cu^{2+} 450mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为2.87:1;金属锰粉的粒度为150~175目,纯度为99.8%,金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的1.5倍;

[0024] 本实施例除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 0.48mg/L、 Cu^{2+} 0.18mg/L、 Mn^{2+} 1.76g/L,铜镉净化渣中含Cu26.15%、Cd21.17%、Mn10.96%、Zn16.13%,其它25.59%;铜的脱除率为99.96%,镉的脱除率为99.94%。

[0025] 实施例3:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0026] 采用硫酸将2L含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.0,加热升温并维持温度为60℃,在搅拌速率为450rpm条件下,加入3.67g金属锰粉和11.01g惰性磨料(Al_2O_3)并在超声功率为100W条件下除铜镉反应25min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;其中含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 145.8g/L、 Cd^{2+} 1000mg/L、 Cu^{2+} 500mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为3:1;金属锰粉的粒度为150~175目,纯度为99.9%,金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的2倍;

[0027] 本实施例除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 0.31mg/L、 Cu^{2+} 0.09mg/L、 Mn^{2+} 2.67g/L,铜镉净化渣中含Cu24.75%、Cd29.17%、Mn9.16%、Zn14.13%,其它22.79%;铜的脱除率为99.98%,镉的脱除率为99.97%。

[0028] 实施例4:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0029] 采用硫酸将2L含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.8,加热升温并维持温度为70℃,在搅拌速率为500rpm条件下,加入2.4g金属锰粉和9.6g惰性磨料(Al_2O_3)并在超声功率为150W条件下除铜镉反应20min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;其中含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 166.5g/L、 Cd^{2+} 360mg/L、 Cu^{2+} 500mg/L;惰性磨料的粒度为20~50目,惰性磨料与金属锰粉质量比为4:1;金属锰粉的粒度为120~150目,纯度为99.8%,金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的2倍;

[0030] 本实施例除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 0.88mg/L、 Cu^{2+} 0.16mg/L、 Mn^{2+} 1.92g/L,铜镉净化渣中含Cu27.78%、Cd14.17%、Mn11.84%、Zn18.22%,其它27.99%;铜的脱除率为99.97%,镉的脱除率为99.75%。

[0031] 实施例5:一种超声波联合惰性湿磨强化湿法炼锌深度净化除铜镉的方法,具体步骤如下:

[0032] 采用硫酸将2L含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液的pH值调节至4.5,加热升温并维持温度为55℃,在搅拌速率为400rpm条件下,加入5.94g金属锰粉和11.88g惰性磨料(Al_2O_3)并在超声功率为200W条件下除铜镉反应20min,固液分离得到除铜镉硫酸锌溶液和固体,固体经相分离得到铜镉净化渣和惰性磨料;其中含有 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 150.2g/L、 Cd^{2+}

1200mg/L、 Cu^{2+} 700mg/L；惰性磨料的粒度为20~50目，惰性磨料与金属锰粉质量比为2:1；金属锰粉的粒度为100~120目，纯度为99.9%，金属锰粉的加入量为Cu和Cd总置换理论值的2.5倍；

[0033] 本实施例除铜镉硫酸锌溶液中 Cd^{2+} 0.14mg/L、 Cu^{2+} 0.05mg/L、 Mn^{2+} 4.73g/L，铜镉净化渣中含Cu21.22%、Cd28.35%、Mn10.67%、Zn17.29%，其它22.47%；铜的脱除率为99.99%，镉的脱除率为99.99%。

[0034] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明，但是本发明并不限于上述实施方式，在本领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。