

高镉硫酸锌溶液两段逆流净化除镉工艺研究

张候文¹, 李衍林¹, 吴仕艳¹, 李兴彬², 李旻廷², 罗兴国², 邓志敢², 高伟²

(1. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655000;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 铅锌矿是湿法炼锌的主要原料, 镉是铅锌矿中主要的伴生金属元素之一, 在中性浸出过程中, 镉会进入浸出液生成高镉硫酸锌溶液。针对目前湿法炼锌行业中普遍存在的锌粉置换工艺分离回收镉流程较长这一共性问题, 研究了采用锌粉两段逆流净化高镉硫酸锌溶液中的镉, 探讨了适宜的锌粉添加量及返渣富集制度, 以提高置换渣中镉含量。结果表明: 一段净化适宜的锌粉添加量为理论用量的 0.9 倍, 二段净化适宜的锌粉添加量为理论用量的 1.2 倍; 在适宜条件下, 一段净化后液中镉质量浓度约 70 mg/L, 二段净化后液中镉质量浓度低于 5 mg/L; 一段净化渣主要物相为镉, 净化终点镉质量分数为 85.11%, 锌质量分数低于 5%; 二段净化渣主要物相为金属镉和锌; SEM-EDS 分析表明, 一段置换渣的颗粒呈球状, 存在包裹现象, 包裹层为碱式硫酸锌, 内层主要为未反应的锌粉。研究结果可为高镉浸出液中镉分离回收提供技术参考。

关键词: 湿法炼锌; 高镉硫酸锌溶液; 锌粉置换; 镉; 去除; 高镉置换渣

中图分类号: TF803.2; TF814

文献标识码: A

文章编号: 1009-2617(2026)04-0556-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.012

镉是铅锌矿中重要的伴生有价金属之一, 其平均品位为 50~100 mg/kg。在以铅锌矿为原料进行湿法炼锌过程中, 绝大部分镉会与锌一同被浸出进入溶液中^[1-2]。当硫酸锌溶液中镉质量浓度高于 2 mg/L 时, 会给电积提锌过程带来不利影响^[3-4], 如干扰阴极锌结晶状态, 降低电积过程的电流效率, 甚至引起电积腐蚀、烧板、剥锌困难等问题^[5]。

目前, 从含镉硫酸锌溶液中分离提取镉的主要工艺流程为: 锌粉置换产出铜镉渣^[6-10]—铜镉渣酸性浸出富集镉得高镉溶液—高镉溶液添加锌粉或锌浮渣进行一次置换得高镉置换渣—高镉置换渣二次硫酸浸出得富镉溶液^[11]—富镉溶液添加锌粉进行二次置换得镉质量分数大于 85% 的海绵镉—海绵镉经还原熔炼^[12]及真空蒸馏产出 99.99% 的精镉^[13]。该法存在流程复杂、处理

周期长、中间副产物多等不足。特别是海绵镉制备环节, 不仅工艺流程长, 而且锌粉耗量较大。此外, 常规工艺流程中, 锌粉置换除镉产生的铜镉渣含铜 20%~50%, 杂质含量高, 无法直接用于压团制备精镉。因此简化海绵镉的制备流程, 是缩短湿法炼锌金属镉回收工艺流程的关键, 也是降低镉回收过程锌粉消耗量的有效途径。

以云南某锌冶炼厂产出的“高镉低铜”硫酸锌溶液为研究对象, 提出两段锌粉置换逆流净化除镉工艺: 一段添加低于理论用量倍数的锌粉进行置换反应, 得到镉含量较高的锌粉置换渣; 二段添加高于理论用量倍数的锌粉进行置换, 控制净化后液中镉残留浓度。围绕高镉硫酸锌溶液的间断式与连续式两段净化除镉工艺, 优化了关键工艺参数, 并对净化渣的理化性质进行了表征, 以期为

收稿日期: 2026-04-21; **修订日期:** 2026-05-25

基金项目: 云南省基础研究计划项目(202501AU070137); 广西科技厅协同行动计划项目(桂科 XT2504240004); 云南省应用基础研究项目—中铜企业基础研究应用基础研究联合专项(202401BN070001-001)。

第一作者简介: 张候文(1976—), 男, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为湿法炼锌。

通信作者简介: 罗兴国(1992—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为湿法炼锌及伴生金属综合回收。E-mail: lxgkust@163.com。

高镉硫酸锌溶液的短流程、低能耗镉分离回收提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

高镉硫酸锌溶液:由云南某锌冶炼厂提供,化学成分见表 1。可知:高镉硫酸锌溶液中 Zn^{2+} 质量浓度为 114.9 g/L;杂质离子主要有铜、镉、钴、镍、砷和铊等,其中镉质量浓度较高,为 1.53 g/L。

锌粉:由云南某企业提供,为电炉锌粉,主要元素组成见表 2。可知:电炉锌粉中锌质量分数为 93.78%;此外还含有镉、硅和铁等杂质。锌粉的粒度分布、SEM 和 XRD 检测结果如图 1 所示。粒度筛分所得各粒级占比见表 3。可知:电炉锌粉的粒度主要集中在-300~+300 目之间;粒度曲线呈双峰分布,说明粒度不均匀, $D(.1)$ 为 3.77 μm , $D(.5)$ 为 12.15 μm , $D(.9)$ 为 87.08 μm ,平均粒度约为 12 μm ;锌粉呈球形颗粒状,粒度不均匀,且小颗粒的锌粉吸附在大颗粒锌粉表面,存在颗粒团聚现象。

表 1 高镉硫酸锌溶液成分组成					
Table 1 Composition of high-cadmium					
ZnSO ₄ solution					mg/L
Zn ²⁺ *	Cd ²⁺ *	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Tl ⁺
114.90	1.53	43.94	9.84	4.09	13.41

*.单位为 g/L。

表 2 电炉锌粉的主要化学成分				
Table 2 Main chemical component of electric furnace				
zinc powder				%
Zn	Cd	Sb	Fe	Pb
93.78	0.01	0.02	0.18	<0.01

表 3 电炉锌粉的粒度分布范围及其占比	
Table 3 Particle size distribution range and proportion of	
electric furnace zinc powder	
粒度/目	占比/%
200	6.15
-200~+250	2.05
-250~+300	2.40
-300~+300	42.45
-350	45.75

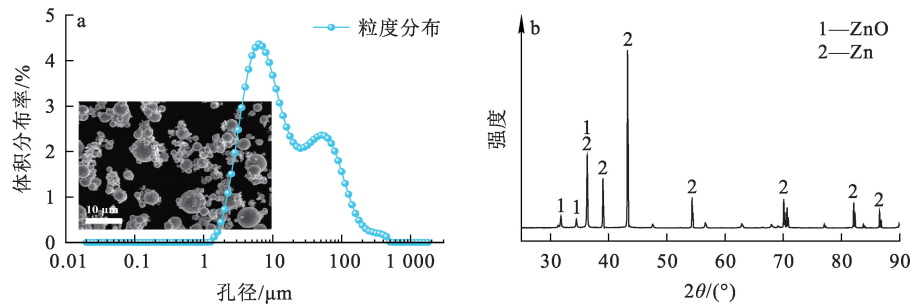


图 1 电炉锌粉的粒度分布(a)与 XRD 图谱(b)

Fig. 1 Particle size distribution (a) and XRD pattern (b) of electric furnace zinc powder

1.2 试验方法

1.2.1 一段净化除镉试验

量取一定体积的高镉硫酸锌溶液倒入 2 L 烧杯中,将盛有溶液的烧杯置于已预设试验温度的恒温水浴锅(HH-S26S 型,金坛市大地自动化仪器厂)中,开启搅拌并计时,通过控制电机控制搅拌转速,使锌粉和净化产物悬浮在溶液中。锌粉添加量根据还原高镉硫酸锌溶液中镉离子所需锌粉理论用量的过量系数进行控制,为避免锌粉氧化,用水浆化后再添加至反应装置中。试验过程中每间隔一定时间取

净化液,分析镉、铊、铜离子浓度。利用旋片真空泵(2XZ-2 型,浙江台州求精真空泵有限公司)对净化料液进行液固分离,得净化液和净化渣。净化液装入样品瓶中留存,净化渣处理后留存检测。

1.2.2 锌粉两段逆流间断净化除镉试验

两段净化除镉试验工艺流程及装置如图 2 所示。核心工序为一段一级反应、一段二级反应、一段沉降、二段一级反应、二段二级反应、二段沉降;设备除反应装置、沉降装置外,还包括蠕动泵、搅拌桨和加热装置等辅助设备。

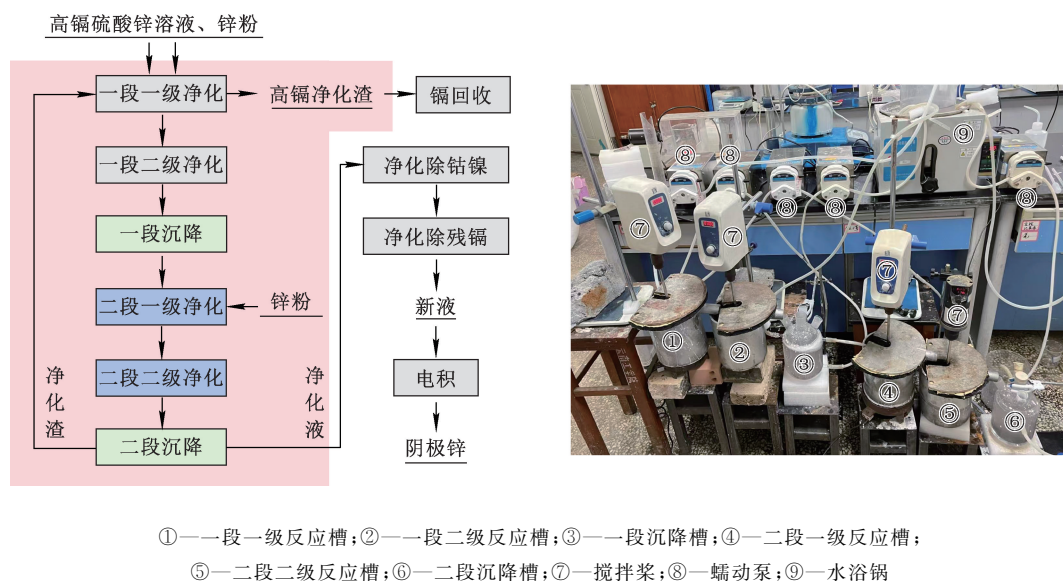


图 2 两段逆流净化除镉工艺流程及实验室连续试验装置

Fig. 2 Process flowchart of two-stage countercurrent purification for cadmium removal and the laboratory continuous test setup

锌粉置换除镉及制备高品位镉渣的试验采用两段净化流程。一段除镉试验方法：准确量取一定量高镉硫酸锌溶液置于烧杯中，根据锌粉添加系数(理论用量倍数)称取一定量锌粉，将锌粉用热水浆化后分成 10 等份并在 10 min 内分批添加完毕，在 60 ℃ 下反应共 60 min，控制搅拌转速在 200~300 r/min 之间；二段除镉试验方法：将一段净化后液置于烧杯中，根据净化后液中残留镉离子质量浓度计算锌粉添加系数，取相应量的锌粉，用热水浆化后分成 10 等份并在 10 min 内分批添加完毕，在 60 ℃ 下共反应 60 min，控制搅拌转速在 200~300 r/min 之间，反应结束后沉降，得二段净化底流和净化后液，二段净化底流返回一段净化循环使用，净化后液留样保存。

1.2.3 锌粉两段逆流连续净化除镉试验

两段净化除镉的工艺流程及装备如图 2 所示。在连续试验过程中，根据试验参数和净化槽的体积计算高镉硫酸锌溶液和锌粉添加速度。通过蠕动泵控制溶液流速，将锌粉用热水浆化，每间隔 1 min 添加 1 次。净化开始初期，通过水浴锅加热，使溶液温度达 80 ℃，锌粉和溶液加入一段一级反应槽，一段一级反应槽净化液溢流到一段二级反应槽继续反应。一段二级产出的净化料液溢流至一段沉降槽，一段沉降槽沉降后得到一段净化后液和一段净化底流。一段沉降槽的底流

压滤后得到高镉置换渣，一段净化后液溢流至二段一级反应槽，二段一级净化料液溢流至二段二级净化反应槽，二段二级产出的净化料液进入二段沉降槽，二段沉降产出的上清液为镉浓度合格的除镉后液，二段沉降槽得到的底流返回一段一级净化反应槽，期间每间隔 10 min 返一次底流。

2 试验结果与讨论

2.1 锌粉置换除镉机制

锌粉置换净化除镉的核心原理是利用电极电位较负的锌($E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$)还原电极电位较正的镉($E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4026 \text{ V}$)镉离子，反应方程式为：



根据锌、镉离子的电位差(式(2))，在设定锌离子浓度条件下，求得锌粉还原后溶液中镉离子的理论最低浓度。当反应达到平衡时， $\Delta E_1 = 0$ ，假设溶液中锌离子质量为 150 g/L，根据式(3)计算可得， $\rho(\text{Cd}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 。

$$\Delta E_1 = E[\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}] - E[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] \quad (2)$$

$$\Delta E_1 = E^0[\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}] - E^0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] +$$

$$\frac{0.0591}{n} \lg \left(\frac{\rho(\text{Cd}^{2+})}{\rho(\text{Zn}^{2+})} \right) (n=2) \quad (3)$$

理论计算结果表明，锌粉可将硫酸锌溶液中的镉置换出来，理论上能将溶液中的镉降至极低

浓度水平。在锌粉置换过程中,锌失去电子后带正电,由于锌离子的传质系数小于氢离子,导致锌粉表面附近 Zn^{2+} 浓度高于溶液中 Zn^{2+} 浓度,从而产生局部电荷不平衡。基于溶液中电荷浓度差效应, SO_4^{2-} 与 OH^- 会向锌粉颗粒表面聚集,形成具有双层结构的碱式硫酸锌包裹层。该包裹层会阻碍杂质离子(尤其是带正电荷的离子)向锌粉表面传输,进而抑制置换反应进行,导致锌粉在硫酸锌溶液中的扩散性能下降,并引发锌粉团聚现象。而锌粉团聚会进一步降低其反应活性,从而增加锌粉净化除镉过程中的单位消耗量。

2.2 一段净化渣镉含量提升优化试验

为考察锌粉添加量对镉脱除效果及净化渣中镉含量的影响,先按照试验方案量取 5 000 mL 含镉硫酸锌溶液置于烧杯中,再将烧杯放入水浴锅中加热至 60 ℃,之后分别加入理论用量的 0.75、0.8、0.9 倍锌粉。为活化锌粉并抑制其漂浮于液面,用热水对锌粉进行调浆处理,以溶解其表面氧化膜。锌粉经热水调浆处理后均分为 10 等份并在 10 min 内分批添加完毕。锌粉加入完毕后,每隔 15 min 取样 1 次,净化反应总时间为 60 min,搅拌转速控制在 200~300 r/min。一段净化所得净化液冷藏保存备用,净化渣则依次用 70~80 ℃ 热水和无水乙醇洗涤,测定净化液及净化渣中锌、镉、铜、钴、镍的离子浓度与元素含量。每组条件进行 3 次平行试验,取均值后计算误差值,绘制误差棒。锌粉添加系数(理论用量倍数)对一段净化除镉效果的影响如图 3 所示。

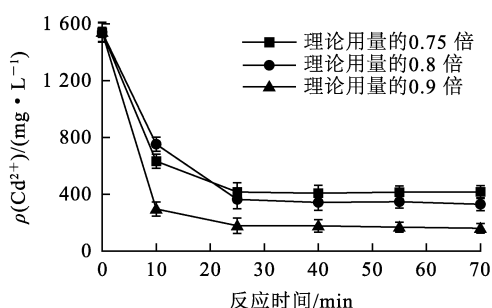


图 3 锌粉添加系数对一段净化除镉效果的影响

Fig. 3 Effect of zinc powder addition factor on cadmium removal efficiency in first-stage purification

由图 3 看出:随反应时间延长,一段净化后液中镉质量浓度呈先下降后趋于稳定趋势;锌粉添加量越大,一段净化后液中镉质量浓度越低;净化

终点时,溶液中残留镉质量浓度与锌粉添加量呈负相关关系。其中,当锌粉添加量为理论用量的 0.9 倍时除镉效果最优,此时镉质量浓度由初始的 1 540 mg/L 降至 150 mg/L 左右,镉脱除率达 90% 左右。

2.3 二段高效净化除镉试验

在湿法炼锌工艺中,高镉硫酸锌溶液的净化效果直接决定电积工序的稳定运行与阴极锌质量。为系统考察二段净化除镉效果,量取 4.5 L 一段净化后液置于烧杯中,再将烧杯置于水浴锅中,加热升温至 60 ℃。根据一段净化后液中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 质量浓度计算得锌粉添加量为理论用量的 1.2 倍。用热水对锌粉进行调浆处理后分批加入,锌粉加入完毕后 5 min,取第 1 个样品,之后每隔 15 min 取 1 个样品,反应总时间为 60 min,搅拌转速控制在 200~300 r/min。待试验结束后,固液分离,测定二段净化后液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度。净化渣依次用 70~80 ℃ 热水和无水乙醇洗涤,过滤之后送分析。

结合本课题组前期研究结果及行业相关文献^[14]研究结论可知,采用锌粉两级逆流置换工艺时,一段净化后液镉质量浓度可降至 60~70 mg/L,二级净化锌粉添加量为理论用量的 1.2 倍时,可使镉的质量浓度进一步降至 2~5 mg/L。此外,因不同组次的一段净化试验所得净化后液中残留镉质量浓度有所不同,因此选取了镉质量浓度相差较大的 4 个组次的净化后液作为研究对象,目的是对比研究其中残留镉质量浓度对二段除镉效果的影响。在相同条件下进行 4 次平行试验,结果如图 4 所示。

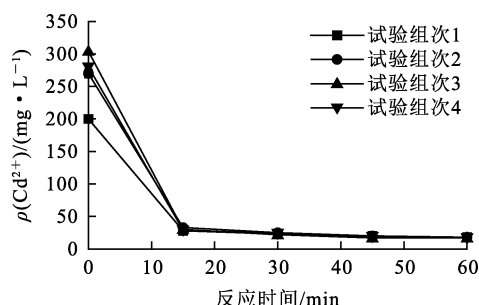


图 4 一段净化后液中镉残留质量浓度对二段净化除镉效果的影响

Fig. 4 Effect of residual Cd mass concentration in first-stage purified solution on Cd removal efficiency of second-stage purification

由图4可知:随时间延长,不同试验组次所对应二段净化后液中镉质量浓度均呈下降趋势;二段净化除镉锌粉添加量为理论用量的1.2倍时,以不同残留镉离子质量浓度的一段净化后液为原料反应45 min,均能将二段净化后液中残留镉离子质量浓度控制在30 mg/L以下。这表明所提出的两段净化除镉工艺参数稳定性较好,净化后液中残留镉离子质量浓度可控性较高。

2.4 两段逆流间断净化除镉试验

为探究二段净化渣返回一段净化对除镉效果的影响,在加入锌粉理论为理论用量的1.2倍条件下进行4组平行试验,返渣后一段除镉效果如图5所示,返渣后二段除镉效果如图6所示。在两段净化除镉工艺中,一段净化后液作为二段净化的原料,一段净化产物为高镉置换渣。

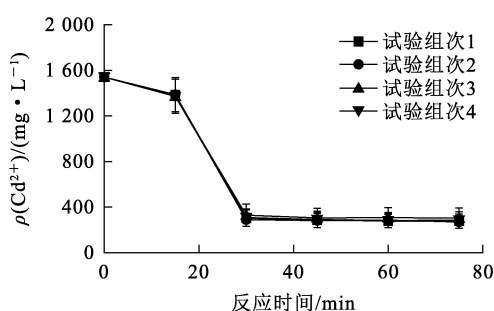


图5 返渣后一段除镉效果

Fig. 5 Cadmium removal effect in first-stage after returning residue

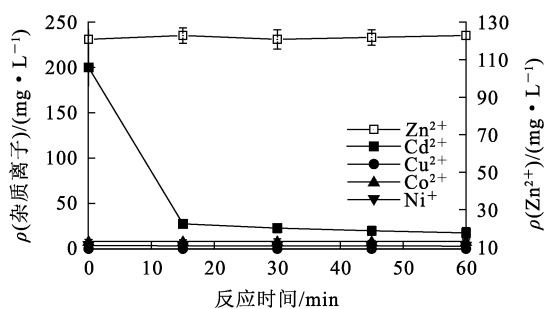


图6 返渣后二段除镉效果

Fig. 6 Cadmium removal effect in second-stage after returning residue

由图5看出:在返渣试验过程中,二段渣返回一段反应0~15 min后,一段净化后液中镉质量浓度降低较为缓慢;当反应时间延长至

15 min后,一段净化后液中镉离子质量浓度大幅下降,当净化时间为30 min时,净化液中镉离子平均质量浓度降至307 mg/L;当净化时间延长至60 min时,一段净化后液中镉质量浓度约为287.5 mg/L,镉离子的一段脱除率为81%。说明二段净化渣返回一段净化工序后,锌粉能进一步与硫酸锌溶液中的镉发生反应,去除溶液中部分镉。其原因是在流体的剪应力和蠕动泵转料过程机械活化作用下,锌粉表面的包裹层被破坏,从而提高了锌粉利用率,降低了锌粉消耗量。

由图6看出:在一段二级净化液中镉离子残留质量浓度为200 mg/L、二段一级锌粉添加量为理论用量的1.2倍条件下反应60 min,二段二级净化液中镉、铜、钴和镍离子质量浓度分别降至17.59、0.04、8.05和3.02 mg/L。由于锌与镉、铜离子之间的电极电位差显著大于其与钴、镍离子之间的电位差,因此在净化过程中,铜和镉优先被还原脱除,而钴和镍离子难以通过锌粉置换有效去除。进而,在采用二段净化渣返回一段净化的循环工艺中,镉和铜脱除效果显著,而溶液中钴、镍离子质量浓度则保持相对稳定。该循环工艺有利于提高一段净化渣中镉的富集品位,但由于共沉淀作用引入的铜杂质,会在一定程度上降低锌粉净化渣中的镉品位。

图7(a)为二段净化渣未返回一段净化工序,在锌粉添加量分别为理论用量的0.8、0.9倍条件下,净化渣中锌和镉质量分数。图7(b)为二段净化渣返回一段净化工序,锌粉添加量分别为理论用量的1.2倍条件下,净化渣中锌和镉质量分数。由图7(a)可知,返渣前,一段净化渣中镉含量较低,而当添加理论用量0.9倍的锌粉时,一段一级渣中镉质量分数为53.31%,净化渣中锌质量分数为14.36%;由图7(b)可知,返渣后的8次试验所得一段净化渣样品中镉平均质量分数为85.17%,锌平均质量分数为4.27%。结果表明,二段渣返回一段净化工序可以提高净化渣中镉含量,同时降低净化渣中锌含量,提高锌粉利用率。因此,确定在一段净化锌粉添加量为理论用量的0.9倍、二段净化锌粉添加量为理论用量的1.2倍条件下进行两段逆流连续净化除镉。

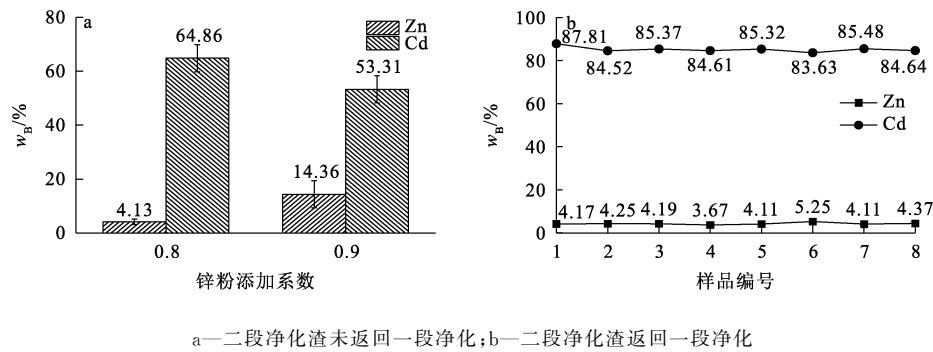


图 7 净化渣中锌和镉质量分数
Fig. 7 Mass fractions of Zn and Cd in purification residue

2.5 两段逆流连续净化除镉试验

2.5.1 净化液及净化渣成分分析

在一段净化锌粉添加量为理论用量的 0.9 倍、二段净化添加量为理论用量的 1.2 倍条件下进行两段逆流连续净化除镉试验。试验过程中,高镉硫酸锌溶液连续进入一段一级反应槽,净化渣不断在系统中累积,镉、锌也不断富集。不同连续净化时间下,净化液中镉、离子质量浓度及一段净化渣中累积锌、镉质量分数见表 4。

表 4 净化液及净化渣成分分析
Table 4 Composition analysis of purified solution and purification residue

连续 净化 时间/ min	一段净化后液中		二段净化后液中		一段净化 渣中 w _B /%	
	$\rho(\text{Cd}^{2+})/$ (mg · L ⁻¹)		$\rho(\text{Cd}^{2+})/$ (mg · L ⁻¹)		Zn Cd	
	①	②	④	⑤	Zn	Cd
180	82.68	64.42	6.34	3.80	9.79	70.31
240	110.00	11.00	47.00	37.62	8.02	75.06
270	105.50	9.00	26.00	26.40	7.05	78.05
300	98.32	110.00	34.00	15.50	6.51	81.12
450	101.64	89.00	37.00	19.37	4.20	82.22
480	80.40	72.42	10.26	4.45	3.81	85.12

由表4看出:连续净化180 min后,一段二级

反应槽(②)、二段二级反应槽(⑤)内镉离子质量浓度分别为 64.42 mg/L 和 3.80 mg/L,净化渣中镉质量分数富集至 70.31%,锌质量分数为9.79%;连续净化时间延长至 480 min 时,一段二级反应槽(②)内净化液中镉离子质量浓度为72.42 mg/L,二段二级反应槽(⑤)内净化后液中镉离子质量浓度为 4.45 mg/L,一段净化渣中镉离子质量分数升至 85.12%,锌质量分数降至 3.81%。

2.5.2 净化渣表征

一段净化渣和二段净化渣的 XRD 图谱如图 8 所示。可以看出:一段净化渣的主要物相为金属镉,这是因为二段净化渣的主要物相为金属镉和金属锌,二段净化渣锌粉添加量为理论用量的 1.2 倍,所添加的锌粉未完全反应,导致渣中残留金属锌。净化渣的剖面的 SEM-EDS 分析结果如图 9 所示,可以看出:净化渣颗粒被氧和硫元素包裹,推测产物层为碱式硫酸锌或硫酸锌。锌粉置换除镉过程中,普遍存在包裹现象会阻碍锌粉与溶液中 Cd²⁺ 进一步接触,从而降低锌粉的反应活性,导致锌粉利用率下降。有研究^[15]指出,通过机械活化或超声强化等手段破坏包裹层结构,可有效提升锌粉利用率。

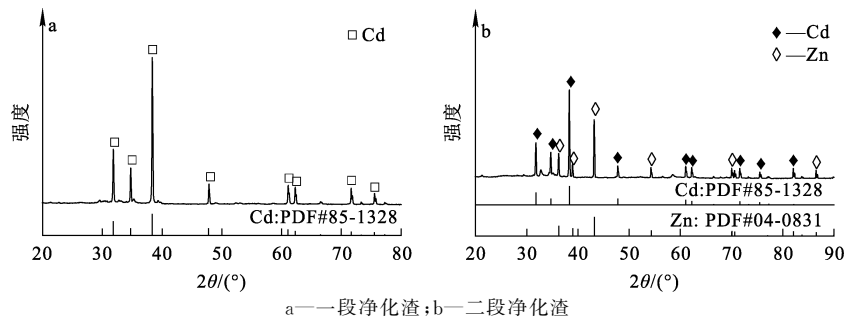
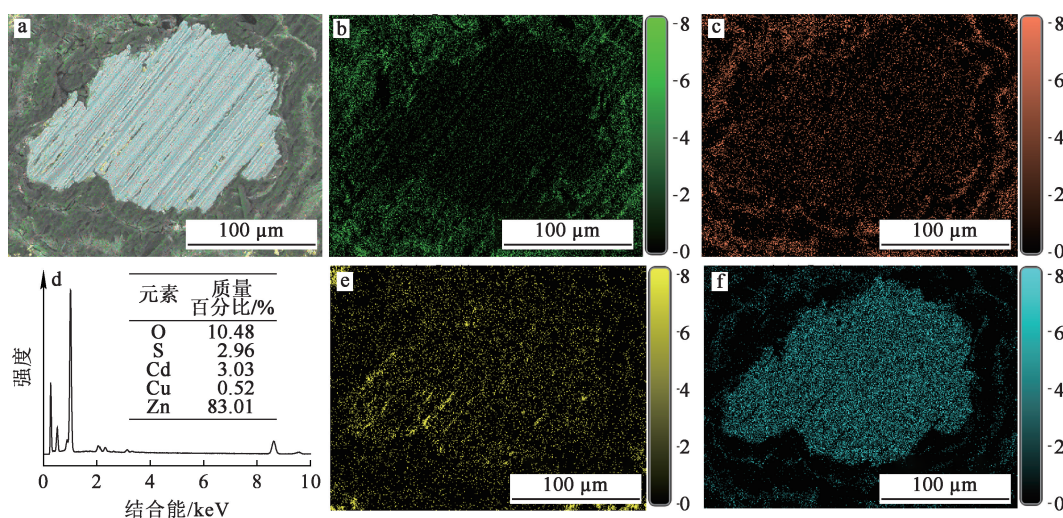


图 8 两段净化渣的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of two-stage purification residues



a—面扫元素分布;b—O元素;c—S元素;d—面扫能谱;e—Cd元素;f—Zn元素

图9 两段连续净化的一段净化渣的元素面扫能谱

Fig. 9 Mapping images and spectrum of first-stage purification residue from two-stage continuous purification

综上,采用两段连续逆流净化工艺可将一段净化后液中镉质量浓度控制在70 mg/L左右,一段净化渣镉质量分数在85%以上,锌质量分数在5%以下,有效缩短了后续镉的回收流程;二段净化后液中镉离子质量浓度低于5 mg/L,易于控制。一段净化渣的主要物相为金属镉,二段净化渣的主要物相为金属镉和未反应完全的金属锌。采用锌粉两段逆流净化除镉工艺,将二段净化渣返回一段净化,可利用返料过程中泵产生的流体挤压与机械剪应力协同作用,有效破坏锌粉表面的产物包裹层及氧化膜,暴露出新鲜锌表面,从而提高锌粉反应活性,降低锌粉消耗量。基于流体剪应力活化强化的两段逆流置换法克服了传统净化渣压滤工艺中因锌粉表面包裹导致反应活性下降的缺陷,显著提升了锌粉利用率及净化渣中镉的富集程度。

3 结论

针对传统锌粉置换除镉过程锌粉消耗高、镉渣品位低的问题,以云南某锌冶炼厂产出的“高镉低铜”硫酸锌溶液为研究对象,采用锌粉两段逆流净化除镉工艺。主要研究结论如下:

1)在两段逆流净化除镉工艺中,将二段净化渣返回一段净化工序,降低了锌粉消耗量,提高了净化渣中镉含量。

2)一段净化除镉工序的锌粉添加量为理论用量的0.9倍,锌粉预先用水浆化后分批添加,能有

效提高锌粉利用率;二段净化除镉工序的锌粉添加量为理论用量的1.2倍,二段净化渣返回一段净化工序,可降低锌粉消耗。净化终点,一段净化后液中镉质量浓度约为70 mg/L,二段净化后液镉质量浓度在5 mg/L以下,二段净化后液可返回主流程进行除钴。

3)XRD、SEM-EDS和元素含量分析结果表明:一段净化产物的主要物相为金属镉,净化终点,一段净化渣中镉质量分数大于85%,锌质量分数低于5%;二段净化渣的主要物相为金属镉和锌。一段净化渣颗粒呈球状,存在由碱式硫酸锌包裹层导致的包裹现象,这是锌粉利用率受限、消耗较高的主要原因,也是该领域长期面临的关键技术难题,还有必要进一步研究。

参考文献:

- [1] 李凯旋,冷成彪,任志,等. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 225-233.
Li Kaixuan, Leng Chengbiao, Ren Zhi, et al. Progresses of researches on the dispersed elements associated with lead-zinc deposits [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(3): 225-233.
- [2] Zeng Peng, Xiao Hong, Luo Xingguo, et al. Study of cadmium ions cementation with zinc powder from high-cadmium-concentration zinc sulphate solutions[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2024, 63(2): 551-562.
- [3] 魏昶,王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2003.

- [4] Zu Yanqun, Li Yuan, Schvartz C, et al. Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and hyperaccumulator choice in Lanping lead-zinc mine area, China[J]. Environment International, 2003, 30(4): 567-576.
- [5] 谢庭芳, 罗永光, 李国江, 等. 高钴硫酸锌溶液两段高温净化除钴工艺[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2410-2417.
- Xie Tingfang, Luo Yongguang, Li Guojing, et al. Cobalt removal process of high cobalt sulfate zinc solution with two stages of high temperature purification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2410-2417.
- [6] 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 Xiaodong, Zhang Xinzh, Yang Jinyong, et al. Study on the recycling of zinc dross to remove cadmium[J]. World Nonferrous Metals, 2019(23): 5-6.
- [7] 森维, 孙红燕, 彭林, 等. 硫酸锌溶液一段净化除铜、镉新技术[J]. 湿法冶金, 2015, 34(2): 136-138.
- Sen Wei, Sun Hongyan, Peng Lin, et al. A new technology for removing of copper and cadmium from zinc sulphate solution by one stage purification process[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(2): 136-138.
- [8] 包崇军. 从铜镉渣中回收铜的清洁冶金生产技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [9] 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 Hong, Zhen Yong, Li Chunlin, et al. Removal of cadmium from zinc sulfate solution by zinc powder countercurrent cementation and directly produce cadmium sponge[J]. Non-ferrous Metals Engineering, 2023, 13(5): 53-60.
- [10] 龙双. 除镉反应器的沸腾层稳定性研究[J]. 铜业工程, 2018(6): 41-43.
- Long Shuang. Study on the stability of the boiling layer in a reactor for cadmium removal[J]. Copper Engineering, 2018(6): 41-43.
- [11] 杨建广, 雷杰, 彭思尧, 等. 从铜镉渣浸出液中电加强置换提取镉[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2268-2275.
- Yang Jianguang, Lei Jie, Peng Siyao, et al. Extraction of cadmium from leaching solution of Cu-Cd slag through electrically enhanced replacement process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2268-2275.
- [12] 王磊, 袁玲玲, 田亚坤. “还原熔炼-真空精馏”协同技术制备精镉的研究与实践[J]. 世界有色金属, 2025(12): 18-20.
- Wang Lei, Yuan Lingling, Tian Yakun. Research and practice on the synergistic reductive smelting-vacuum distillation technology for refined cadmium production[J]. World Nonferrous Metals, 2025(12): 18-20.
- [13] 姚孝寒, 赵志强, 周康洁, 等. 连续生产精镉真空蒸馏炉[J]. 世界有色金属, 2019(5): 276-277.
- Yang Xiaohan, Zhao Zhiqiang, Zhou Kangjie, et al. Vacuum distillation furnace for continuous production of refined cadmium [J]. World Nonferrous Metals, 2019(5): 276-277.
- [14] 崔武江, 曾鹏, 甄勇, 等. 机械活化强化硫酸锌溶液中锌粉净化除镉[J]. 重庆大学学报, 2025, 48(2): 110-122.
- Cui Wujiang, Zeng Peng, Zhen Yong, et al. Mechanical activation enhances cadmium purification from zinc powder in zinc sulfate solution[J]. Journal of Chongqing University, 2025, 48(2): 110-122.
- [15] 崔武江. 机械活化强化硫酸锌溶液中锌粉净化除镉研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.

Two-Stage Countercurrent Purification Process for Cadmium Removal from High-Cadmium ZnSO_4 Solution

ZHANG Houwen¹, LI Yanlin¹, WU Shiyan¹, LI Xingbin², LI Minting²,

LUO Xingguo², DENG Zhigan², GAO Wei²

(1. Yunnan Chihong Zn & Ge Co., Ltd., Qujing 655000, China;

2. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Lead-zinc ore is the main raw material for zinc hydrometallurgy, and cadmium is one of the major associated metal elements in lead-zinc ore. During the neutral leaching process, cadmium enters the leachate, producing a high-cadmium zinc sulfate solution. Aiming at the common issue in the zinc hydrometallurgy industry of the lengthy process for cadmium separation and recovery via zinc powder cementation, the two-stage countercurrent purification of cadmium from high-cadmium zinc sulfate solution using zinc powder was investigated. The appropriate zinc powder addition rate and residue

return enrichment system were explored to increase the cadmium content in the cementation residue. The results show that the suitable zinc powder addition for the first-stage purification is 0.9 times the theoretical amount, and for the second-stage purification, it is 1.2 times the theoretical amount. Under optimal conditions, the cadmium concentration in the solution after the first-stage purification is approximately 70 mg/L, and after the second-stage purification, it is below 5 mg/L. The main phase of the first-stage purification residue is cadmium, with a cadmium mass fraction of 85.11% at the purification endpoint and a zinc mass fraction below 5%. The main phases of the second-stage purification residue are metallic cadmium and zinc. SEM-EDS analysis shows that the particles of the first-stage cementation residue are spherical with an encapsulation phenomenon. The encapsulation layer consists of basic zinc sulfate, while the inner layer is mainly unreacted zinc powder. The findings of this study can provide a technical reference for the separation and recovery of cadmium from high-cadmium leach solutions.

Key words: zinc hydrometallurgy; high-cadmium ZnSO_4 solution; zinc powder cementation; cadmium; removal; high-cadmium cementation residue