基于 RSM 高效浸出铅冶炼烟尘中镉的工艺优化

李耀山', 刘远', 高昭伟', 文堪', 郭辉2, 张东阳2

(1. 西部矿业集团科技发展有限公司,青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室, 青海省有色矿产资源工程技术研究中心 青海 西宁 810001;2. 青海西豫有色金属有限 公司,青海 格尔木 816099)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。本文主要用响应曲面法(Response surface methodology, RSM)研究和优化浸出参数对从铅冶炼烟尘中高效浸出镉的影响。以镉的浸出回收率(Y1)为响应值,以浸出时间(A,h)、硫酸浓度(B,mol/L)和浸出温度(C,℃)为考查变量。研究表明:响应曲面二次回归模型参数显著,温度、时间、硫酸浓度这三个影响因素对Cd浸出率的影响顺序为C>A>B。AB的F值为2.16,AC的F值为0.051,BC的F值为0.2,在交互影响过程中对Cd浸出率的影响顺序为AB>BC>AC。在温度75℃、时间1.62h、硫酸浓度为0.26 mol/L时,预测镉的浸出率为99.2%,通过三次实验验证,镉浸出率的平均值为98.18%,与预测值偏差1.02,吻合度较高,此条件是镉的浸出较佳工艺条件。

关键词:冶金工程;响应曲面法;含镉烟尘;浸出率;镉

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.019

中图分类号: TD985; TF803.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0106-06

镉是一种毒性较大的重金属^[1], 镉主要用于电 镀、电子、染料、电池等行业,其中 70% 的镉用 于生产电池,主要原因是制成的镍镉电池、银镉 电池、汞镉电池结构紧凑、牢固、耐冲击、自放 电较小、性能稳定可靠,其中银镉电池、汞镉电 池因其具有耐高温、蓄电时间长等优点广泛用于 宇宙空间探测器和其他军事工程^[2-3]。镉的化合物 也广泛用于塑料稳定剂,含镉的稳定剂加入到聚 氯乙烯中能减缓其分解过程,可保证透明或半透 明的聚氯乙烯产品具有良好的色彩^[4]。

镉在地壳中含量极少,大约占 0.005‰,主要 伴生在铅、锌矿中,在自然界中以辉镉矿的形态 存在^[5]。在锌冶炼过程中,镉主要在净化工序通过 锌粉置换后富集在铜镉渣中,铜镉渣再通过浸出-置换工序产出海绵镉。在铅冶炼过程中,镉主要 富集在烟尘中,且主要以硫酸镉、硫化镉等形态 存在^[6-7]。铅冶炼含镉烟尘、锌冶炼铜镉渣是镉冶 炼物料的主要来源。随着铅冶炼产能的加大,铅 冶炼企业利润增长点由原来的粗铅产品逐步转变 为多金属回收。同时,为响应国家"碳达峰、碳中 和"的重大战略布局,如何从含镉烟尘中高效回收 镉是铅冶炼企业的重点难题。

本文主要基于 RSM 优化了含镉烟尘高效浸出 工艺,采用 BBD(Box-Benhnken,BBD)进行实 验方案设计,并利用响应曲面法对镉浸出过程进 行了优化。通过二次回归模型分析,采用实验数 据拟合各因素与响应值(镉浸出率)之间的关 系,探究了反应温度、反应时间、硫酸浓度之间 交互作用,并对较优组合条件进行实验验证,实 现含镉烟尘的高效浸出。

1 实 验

1.1 实验原料及仪器

实验原料来自青海省某铅冶炼厂含镉烟灰, 其中含镉 20.1%,含铅 43.57%,另外含有少量的

收稿日期: 2022-05-01

基金项目: 青海省科技计划项目(2021-GX-C08)

作者简介:李耀山(1991-),男,硕士研究生,工程师,从事有色冶金及稀散金属提取研究。

通信作者:刘远(1989-),女,博士,高级工程师,从事有色冶金及稀散金属提取研究。

锌、铁、锑,含量分别为 0.069%、 0.051%、0.03%。其中镉的化学物相分析结果见表 1。

由表1可知,烟灰中镉主要以氧化镉为主, 占比63.1%,其次以硫酸镉为主,占比35.5%。主 要原因是铅精矿中镉在底吹熔炼过程中被氧化先 形成氧化物,氧化物随烟气进入上升烟道,在上 升烟道中与水、SO₂发生硫酸化反应生成硫酸 镉^[8]。另外有少量的硫化镉在底吹熔炼过程中未被 氧化,直接进入烟灰中。

表 1 烟灰中镉的化学物相分析结果 Table 1 Results of chemical phase analysis of cadmium in

cigarette asir							
组成	氧化镉	硫化镉	硫酸镉	其他	合计		
含量/%	63.10	0.72	35.50	0.68	100.00		

实验仪器主要有: BSA124S 电子天平、JJ-1 精密电动搅拌仪、HH-6PT 恒温数显水浴锅、 PHS-3E 型 pH 计。

1.2 实验方法

取 50 g 含镉烟灰, 放入 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 水, 根据反应条件加入不同浓度的硫酸、控制不同反应时间、温度。反应结束后抽滤, 浸出率烘干计量, 浸出液和浸出渣化验检测, 计算镉浸出率。镉的浸出率计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_L \times V_L}{W_s \times 50 \text{ g}} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_L-浸出液中 Cd 含量, g/L; V_L-浸出液体 积, mL; W_s-原料镉含量,%。

1.3 响应曲面设计

采用响应曲面法研究反应温度、反应时间、 硫酸浓度之间的交互作用,设镉的浸出率为响应 值(Y1),温度(A)、时间(B)、硫酸浓度 (C)3个因素作为考查变量,采用 BBD 实验设 计方法,对3个因素进行设计,共计17组实验。 实验因素和水平表见表2:

	表 2	响应曲面实验设计因素和水平
Table 2	Resp	onse surface experimental design factors and

levels							
田主炉切		水平编码值					
囚杀细钨	-1	0	1				
A温度/℃	25	50	75				
B时间/h	0.5	1.25	2				
C硫酸浓度/(mol/L)	0	0.19	0.37				

根据表2设计的实验组,开展各组因素水平 对镉浸出率影响的实验研究。再根据 Design-Expert8.0软件分析,预测较佳反应条件并进行实 验验证。

2 结果与讨论

2.1 CdO 浸出热力学分析

烟灰中镉的物相主要以 CdO 和 CdSO₄ 为主, 其中 CdSO₄ 在浸出过程中主要反应是有价成分从 固相转入溶液的简单溶解,而 CdO 在浸出过程中 主要反应是溶质价不发生变化的化学溶解。主要 化学反应有:

$$CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$$
(2)

$$CdSO_4 + aq \rightarrow CdSO_4 \tag{3}$$

反应(2)在不同温度下达到平衡时的热力学数据见表 3。

表 3 反应(2)在不同温度下达到平衡时的热力学数据 Table 3 Thermodynamic data for reaction (2) at equilibrium at different temperatures

_			· ·		
	温度	$\Delta H/(kJ/mol)$	$\Delta S/(K)$	$\Delta G/(kJ/mol)$	Log(K)
	25.000	-146.302	-18.754	-140.710	24.654
	40.000	-146.431	-19.177	-140.426	23.426
	55.000	-146.591	-19.676	-140.135	22.308
	70.000	-146.777	-20.229	-139.835	21.288
	85.000	-146.983	-20.817	-139.528	20.351
	100.000	-147.205	-21.424	-139.211	19.489

对于反应方程式(2)的 pH 值与其他离子活 度之间的关系,可通过平衡常数 K 求得,在 t= 25 ℃, T=298 K 时,关系式如下:

$$\Delta G^{\theta} = -RT \lg(\partial_{Cd^{2+}}/\partial_{H^{+}}^{2}) \tag{4}$$

当 Cd²⁺浓度为 1 时,由(4)得:

$$pH = \frac{1}{2}\log K_{298} = \frac{-\Delta G_{298}^{\theta}}{2.8535 \times 10^3}$$
(5)

由(4)、(5)计算出反应在 t=25 ℃、 T=298 K、Cd²⁺浓度=1 时,pH 值=7.5。由此可见 当溶液 pH 值<7.5 时,CdO 能溶解于酸中,适当 控制酸浓度、温度可提高 Cd 的浸出率。

2.2 响应曲面法优化含镉烟灰浸出工艺的研究

2.2.1 回归模型的建立及方差分析

以镉的浸出率为响应值,采用 BBD 实验方案 研究温度、反应时间、硫酸浓度对镉浸出率的影 响。具体实验条件和实验结果见表 4。

利用 Design-Expert 8.0 软件建立以镉浸出率为目标函数,以A、B、C 为自变量的二次回归方程:

表 4 BBD 头验设计及结果							
	Table 4 BBD experimental design and results						
序号	A温度/℃	B时间/h	C硫酸浓度/(mol/L)	Y1镉浸出率/%			
1	25	0.5	0.19	74.51			
2	75	0.5	0.19	92.27			
3	25	2	0.19	91.46			
4	75	2	0.19	97.95			
5	25	1.25	0	61.31			
6	75	1.25	0	75.3			
7	25	1.25	0.37	84.84			
8	75	1.25	0.37	97.1			
9	50	0.5	0	79.28			
10	50	2	0	81.28			
11	50	0.5	0.37	88.14			
12	50	2	0.37	93.55			
13	50	1.25	0.19	97.53			
14	50	1.25	0.19	97.53			
15	50	1.25	0.19	97.4			
16	50	1.25	0.19	97.62			
17	50	1.25	0.19	97.56			

表 5 方差分析结果

Table 5 Results of analysis of variance							
项目	平方和	自由度	均值	F	Р	显著性	
模型	1776.52	9	197.39	13.46	0.0012	显著	
A-温度	318.78	1	318.78	21.73	0.0023		
B-时间	112.8	1	112.8	7.69	0.0276		
C-硫酸浓度	552.12	1	552.12	37.64	0.0005		
AB	31.75	1	31.75	2.16	0.1847		
AC	0.75	1	0.75	0.051	0.8278		
BC	2.91	1	2.91	0.2	0.6696		
A^2	218.44	1	218.44	14.89	0.0062		
B^2	6.87	1	6.87	0.47	0.5156		
C^2	480.96	1	480.96	32.79	0.0007		
残差	102.69	7	14.67				
净差	0.026	4	0.0065				

 $Y1 = 97.53 + 6.31A + 3.75B + 8.31C - 2.82AB - 0.43AC + 0.85BC - 7.2A^2 - 1.28B^2 - 10.69C^2$ (6)

式中: Y1-镉浸出率,%; A-温度,℃; B-反应时间,h; C-硫酸浓度, mol/L。

对二次回归模型进行方差分析和显著性分 析,分析结果见表 5:

由表 5 可知,模型的 P 值为 0.0012 < 0.05,表明回归模型的参数显著,模型参数中,A、B、C、A²、C²的 P 值分别为 0.0023、0.0276、0.0005、0.0062、0.0007 均 小 于 0.05,表明 A、B、C、

A²、C² 是重要的模型项。A 的 F 值为 21.73, B 的 F 值为 7.69, C 的 F 值为 37.64, 温度、时间、硫 酸浓度这三个影响因素对 Cd 浸出率的影响顺序为 C> A> B。 AB 的 F 值 为 2.16, AC 的 F 值 为 0.051, BC 的 F 值为 0.2, 由此可知, 在交互影响 过程中对 Cd 浸出率的影响顺序为 AB>BC>AC。

模型预测值和实际值关系见图 1。由图 1 可 知,预测值和实际值吻合度较高。模型相关系数 R²=0.9454 靠近 1,表明该模型结果和实验结果拟 合较好。信噪比^[9]为 11.538>4 是理想的,表明信 号充足。该模型具有良好的精确度和可靠度。



model predictions

2.2.2 响应曲面分析及参数验证

在中心值硫酸浓度=0.19 mol/L 的条件下,温 度和时间对镉浸出率的影响见图 2。方差分析结果 表明温度和反应时间的交互作用对镉浸出率的影 响较大,当温度为 25 ℃ 时,随着时间的增长,镉 浸出率逐步增大后平缓,且增幅较大,主要是因 为烟灰中镉主要以 CdO 和 CdSO₄存在,随着时间 的增加,浸出剂和烟灰接触后开始扩散,前期反 应速率较大,随着扩散达到平衡,时间对镉浸出 率的影响逐渐降低^[10-1]。当时间为 0.5 h 时,随着 温度的增加,镉的浸出率先增大后平缓,主要是 因为随着温度的增加浸出扩散速度加快,有利于 镉的浸出。当温度处于高、中段时镉的浸出率较大。

在中心值反应时间为 1.25 h 的条件下, 硫酸浓度和温度对镉浸出率的影响见图 3。由图 3 可知, 当温度为 25 ℃时,随着硫酸浓度的增加, 镉浸出率先增大后平缓, 且增幅较大。主要是因为随着浸出剂浓度的增加烟尘中 CdSO₄ 和 CdO 溶解速度和溶解程度增大^[12], 但硫酸浓度过高, 不仅不经济, 而且会引起杂质离子 Zn、Fe 等进入溶液。



图 3 温度和硫酸浓度对镉浸出率的影响 Fig.3 Effect of temperature and sulphuric acid concentration on cadmium leaching rate

在中心值温度为 50 ℃ 条件下,硫酸浓度和反应时间对镉浸出率的影响见图 4,由图 4 可知,响应曲面坡度较陡,且响应面呈抛物线关系,说明硫酸浓度和时间的交互作用对镉浸出率有影响,根据方差分析结果分析表明,时间和硫酸浓度的交互作用对镉的影响程度介于温度、硫酸浓度和温度和时间。当时间一定时,硫酸浓度的增大,镉的浸出率变化较大。当时间和、硫酸浓度均处于高、中段时,镉的浸出率出现峰值。



图 4 硫酸浓度和反应时间对镉浸出率的影响 Fig.4 Effect of sulphuric acid concentration and reaction time on cadmium leaching rate

以上分析表明,根据硫酸浓度、反应时间、 温度的交互作用对镉浸出率的影响关系可知,控 制适当的条件,可优化含镉烟灰中镉的浸出工 艺。对回归模型进行预测分析,设定镉的浸出率 为目标值,最小值为Y1=61.31%,最大值为Y2= 99%,期望曲面等高线见图 5。

根据预测结果,在温度为 75 ℃、时间 1.62 h、 硫酸浓度为 0.26 mol/L 时,镉的浸出率为 99.2%。 对此条件进行实验验证,通过三次实验验证,镉 浸出率分别为 98.8%,97.1% 和 98.65%,浸出率 平均值为 98.18%,与预测值偏差 1.02,吻合度较 高。对较佳条件下的浸出渣进行化学元素分析, 结果见表 6。浸出渣中镉含量仅有 0.4%,铅含量 高达 64.26%, 锌、铁、锑分别有 0.1%、0.07%、 0.04%。通过 RSM 优化,实现了镉的高效浸出, 且 99% 以上的铅仍在渣中,可直接返回铅冶炼底 吹熔炼炉配料使用。



Fig.5 Contour map of the expectation surface

表 6 浸出渣化学元素分析结果

Table 6	Results of chemical element analysis of leachate						
元素	Cd	Pb	Zn	Fe	Sb		
含量/%	0.40	64.26	0.10	0.07	0.04		

3 结 论

(1) 响应曲面二次回归模型的P值为 0.0012<0.05,表明回归模型的参数显著,模型参 数中,A、B、C、A2、C2的P值分别为0.0023、 0.0276、0.0005、0.0062、0.0007均小于0.05,表 明A、B、C、A2、C2是重要的模型项。A的 F值为21.73,B的F值为7.69,C的F值为 37.64,温度、时间、硫酸浓度这三个影响因素对 Cd浸出率的影响顺序为C>A>B。AB的F值为 2.16,AC的F值为0.051,BC的F值为0.2,在 交互影响过程中对Cd浸出率的影响顺序为 AB>BC>AC。

(2)根据预测结果,在温度 75 ℃、时间
1.62h、硫酸浓度为 0.26 mol/L 时,镉的浸出率为
99.2%,通过三次实验验证,镉浸出率的平均值为
98.18%,与预测值偏差 1.02,吻合度较高,表明
该条件是镉浸出较佳工艺条件。

参考文献:

[1] 卢荣华, 刘有才, 林清泉, 等. 锌精矿冶炼中镉回收工艺研 究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(1):92-96.

LU R H, LIU Y C, LIN Q Q, et al. Research on cadmium recovery process in zinc concentrate smelting[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2016, 36(1):92-96.

[2] Blumbergs E, Serga V, Platacis E, et al Cadmium recovery from spent Ni-Cd batteries: a brief review[J]. Metals, 2021, 11(11).

[3] Siddhartha P, Arvind K, Pranab K G. Bacterially-assisted recovery of cadmium and nickel as their metal sulfide nanoparticles from spent Ni–Cd battery via hydrometallurgical route[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 261(C).

[4] Zhonghui Z, Meng Y, Yaozhong L. Harmless disposal and comprehensive recovery of cadmium waste slag[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 199(4).

[5] 付维琴, 刘俊场, 邹维, 等. 高镉烟尘氧化酸浸试验[J]. 有 色金属 (冶炼部分), 2021(11):21-24.

FU W Q, LIU J C, ZOU W, et al. Oxidative acid leaching test of high cadmium soot[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(11):21-24.

[6] 李正斌, 王监宗, 王亚东, 等. 钴镉溶液中树脂深度除镉技术研究[J]. 山东化工, 2021, 50(7):37-38.

LI Z B, WANG J Z, WANG Y D, et al. Research on deep cadmium removal technology by resin in cobalt-cadmium solution[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(7):37-38.

[7] 刘远,郑雅杰,孙召明. 锌冶炼含镉烟尘制备高纯镉粉的 新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4):1070-1075.

LIU Y, ZHENG Y J, SUN Z M. A new process for preparing high-purity cadmium powder from zinc smelting cadmiumcontaining fume[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4):1070-1075.

[8] 王帆, 张梅, 钱万德, 等. 从艾萨炉炼铅烟尘中回收镉的工 艺研究[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1):71-72+77.

WANG F, ZHANG M, QIAN W D, et al. Research on the process of recovering cadmium from lead smelting smoke from Isa furnace[J]. China Nonferrous Metals, 2017, 46(1):71-72+77.

[9] 钱元宇, 刘克. 响应曲面法优化土壤镉浸提过程[J]. 环境 工程学报, 2018, 12(12):3448-3455.

QIAN Y Y, LIU K. Response surface method to optimize soil cadmium leaching process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(12):3448-3455.

[10] 李鑫垚. 离子液体双水相萃取/气浮浮选富集测定环境 水样中重金属镉的比较研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.

LI X Y. Comparative study on the determination of heavy

metal cadmium in environmental water samples by ionic liquid two-phase extraction/air flotation enrichment [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.

[11] Nidhal S M, Akram H. Optimization of adsorption of cadmium and lead onto potato peel derived activated carbon using response surface methodology[J]. Journal of Ecological Engineering, 2022(prepublish).

[12] 张文娟, 马保中, 王成彦. 含镉烟灰在酸性介质中的浸出 行为及过程优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1):162-171.

ZHANG W J, MA B Z, WANG C Y. Leaching behavior and process optimization of cadmium-containing soot in acidic medium[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1):162-171.

Process Optimization of High-Efficiency Leaching of Cadmium from Lead Smelting Smoke Based on RSM

Li Yaoshan¹, Liu Yuan¹, Gao Zhaowei¹, Wen Kan¹, Guo Hui², Zhang Dongyang²

(1.Western Mining Group Technology Development Co., Ltd, Key Laboratory of Plateau Mineral Processing Engineering and Comprehensive Utilization of Qinghai Province, Qinghai Province Non-ferrous Mineral Resources Engineering Technology Research Center, Xining, Qinghai, China; 2.Qinghai Xiyu Nonferrous Metals Co. Ltd, Geermu, Qinghai, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. This work aims to investigate and optimize the effects of the leaching parameters on the selective leaching of cadmium from bottom blowing melting furnace dust. The response surface method was applied for the optimization of selective leaching parameters of cadmium from the dust. The leaching recovery of cadmium (Y1) was taken as the response variable, where the leaching time (A, h), concentration of sulphuric acid (B, mol/L), and leaching temperature (C, °C) were considered as the independent variables (factors). The research shows that the parameters of the response surface quadratic regression model are significant. Among the model parameters, A, B, C, A² and C² are important model items. The order of influence of temperature, time and sulfuric acid concentration on Cd leaching rate is C>A>B. The F value of AB was 2.16, the F value of AC was 0.051, and the F value of BC was 0.2. The order of influence on Cd leaching rate during the interaction process was AB>BC>AC. When the temperature is 75 °C, the time is 1.62 h, and the sulfuric acid concentration is 0.26 mol/L, the predicted cadmium leaching rate is 99.2%. Through three experiments, the average value of the cadmium leaching rate is 98.18%, and the deviation from the predicted value is 1.02, Higher is the optimum process condition for leaching of cadmium.

Keywords: Metallurgical engineering; Response surface method; Cadmium-containing soot; Leaching rate; Cadmium