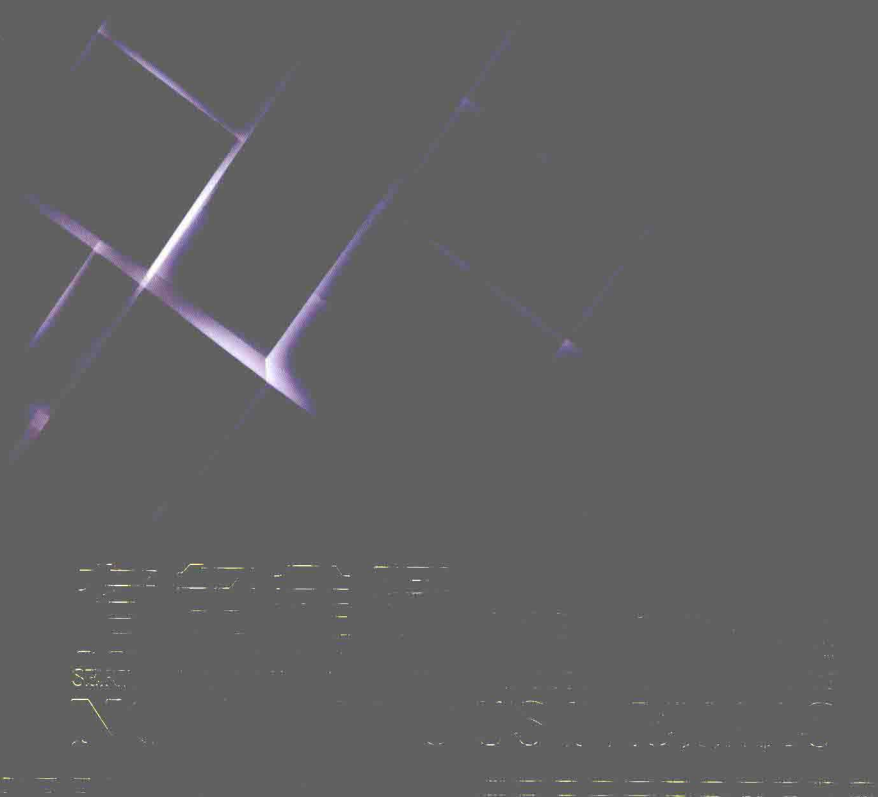




国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION



有色冶炼镉污染控制

CADMIUM POLLUTION CONTROL OF NONFERROUS METALLURGY

闵小波 柴立元 著
Min Xiaobo Chai Liyuan



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

有色冶炼镉污染控制

CADMIUM POLLUTION CONTROL OF NONFERROUS METALLURGY

闵小波 柴立元 著

Min Xiaobo Chai Liyuan



中南大学出版社

www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

有色冶炼镉污染控制 / 闵小波, 柴立元著. --长沙: 中南大学出版社, 2017.6

ISBN 978-7-5487-2721-7

I. ①有… II. ①闵… ②柴… III. ①有色金属冶金—镉—重金属污染—污染控制 IV. ①X758

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第035778号

有色冶炼镉污染控制

YOUSE YELIAN GEWURAN KONGZHI

闵小波 柴立元 著

责任编辑 胡 炜 史海燕

责任印制 易红卫

出版发行 中南大学出版社

社址: 长沙市麓山南路

邮编: 410083

发行科电话: 0731-88876770

传真: 0731-88710482

印 装 长沙超峰印刷有限公司

开 本 720×1000 1/16 印张 16.75 字数 333千字

版 次 2017年6月第1版 印次 2017年6月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5487-2721-7

定 价 80.00元

图书出现印装问题, 请与经销商调换

内容简介

Introduction

《有色冶炼镉污染控制》一书基于镉污染特征及控制技术现状,围绕锌冶炼伴生镉的强化浸出与高效回收,镉污染土壤修复等,以镉源头减排与污染控制为主线,系统介绍了最新的理论与技术研究成果。全书共分为四章,分别为镉污染特征及控制技术现状、锌冶炼渣强化浸出动力学、含镉料渣清洁利用技术和矿冶区镉污染土壤化学生物联合修复技术及相应的工程案例。

本书可供从事有色冶金环境保护、重金属污染防治工作的科研人员和工程技术人员使用,亦可作为高校和科研院所研究生的教材及参考书。

作者简介

About the Author

闵小波，男，1973年生，博士，教授，博士生导师，享受国务院政府特殊津贴，主要研究领域为有色重金属的污染防治，包括了从重金属冶炼过程源头减排到废水回用、废渣资源化的全过程。国家重金属污染防治工程技术研究中心副主任、国家环境保护有色金属工业污染控制工程中心副主任、环境工程研究所所长。入选国家创新人才推进计划“中青年科技创新领军人才”“教育部新世纪优秀人才”“湖南省高校学科带头人”“第十届中国环境科学学会优秀环境科技工作者”。主持国家“863计划”项目课题、国家自然科学基金项目、国家环保公益性科研专项、湖南省科技重大专项等10余项。获国家科技进步二等奖1项，技术发明二等奖1项，省部级科技奖6项，发表论文100余篇；申请专利60余项。

柴立元，男，1966年生，博士，教授，博士生导师。教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，国家杰出青年基金获得者，国家863计划资源环境技术领域主题专家。长期致力于重金属污染防治技术的开发、团队建设以及产业化。主持完成了国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金重点项目、水体污染控制与治理国家重大专项子课题、国家科技支撑计划重点项目、国家863计划重点项目、国家环保公益科研专项、教育部新世纪优秀人才基金、教育部科研重大项目、湖南省科技重大专项等科研课题50余项。以第一完成人获得国家技术发明二等奖1项，国家科技进步二等奖1项，何梁何利基金科技创新奖1项。发表SCI/EI收录论文200多篇；获国家授权发明专利66项，出版教材专著4部、国际会议论文集2部。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿

业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

序言

Preface

镉是重要的战略性基础材料，广泛应用于颜料、涂料、电镀、镍镉电池、有色合金加工等方面。我国是全球最大的镉生产国，产量约 8000t/a，占全球总产量的1/3。镉主要伴生于锌精矿中，含量一般为 0.05% ~0.7%，锌冶炼伴生镉的回收是我国镉生产的主要来源。因此锌冶炼行业已成为有色金属工业中最重要的镉污染源。

2011年2月，国务院正式发布《重金属污染综合防治“十二五”规划》，将镉与砷、汞、铬、铅等并列为第一类防控重金属进行重点防控。2012年国务院颁布的《湘江流域重金属污染治理实施方案》明确了湘江流域镉污染防治的三个重要方面，提出“源头控制、清洁生产、末端治理”的镉污染防治指导思想。治理和控制镉污染是湘江流域乃至国家重金属污染治理、改善民生的重大任务之一。

目前，湿法炼锌企业回收镉均采用传统的焙烧—浸出—净化液富集—火法精炼工艺。该工艺从锌电解液净化过程中得到铜镉渣、铜钴渣并从中回收镉。由于工艺流程长、过程复杂，加之镉的浸出率低，锌液净化过程中铜、镉、钴混杂，镉的走向分散，铜镉渣处理过程中镉回收率低，造成大量镉的流失与污染，对环境及居民身体健康造成严重危害。现有湿法炼锌工艺中镉随锌冶炼中间物料扩散到不同的产物、废液以及其他各种冶炼渣中，形成二次污染。2010年环保部发布了《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)，要求现有企业镉排放浓度小于 0.02mg/L。因而，急需研发湿法炼锌过程中镉的高效富集与回收技术，以实现镉源头减排，促进行业的可持续发展。

《有色冶炼镉污染控制》一书以镉污染源、源头减排、清洁生产及末端治理为主线，系统介绍了镉污染特征、锌冶炼渣强化浸出理论与动力学、含镉料渣清洁利用技术、矿冶区镉污染土壤化

学生物联合修复技术及工程案例等最新研究成果。通过改进和提升技术及装备，大力推行锌冶炼各工序的清洁生产，提高伴生镉资源利用率，实现各种重金属的源头减排，阻止镉等重金属污染物的排放，对改善区域环境质量、缓解地方资源短缺压力具有重要意义。

《有色冶炼镉污染控制》一书的出版不仅可丰富学科的基础理论，而且将推动镉源头减排技术的进步，具有重要的学术价值；含镉料渣清洁利用工程及矿冶区镉污染土壤化学生物联合修复工程的示范与推广，对我国锌冶炼的可持续发展具有重大的推动作用。



2016年12月

前言

Foreword

重金属污染已对我国的环境和居民健康构成了严重威胁。由于重金属污染物具有累积性和高毒性，不能通过自然界本身的物理、化学或生物方式净化降解。近年来，土壤中的重金属长期累积使得我国的“镉米”“血铅”等重金属污染事件频发，每年因重金属污染造成的经济损失至少达 200 亿元。重金属污染已成为政府和社会公众高度关注的民生问题。镉是国家重金属污染防治规划中重点防控的五种有害毒物之一，具有代表性和针对性。治理和控制镉的污染是国家重金属污染治理及改善民生的重大任务。

有色金属工业是我国经济和国防建设中的支柱产业。然而，不断增长的消费需求与污染减排的矛盾日渐突出。重金属污染已成为严重阻碍有色金属工业发展的重大问题，因此，重金属污染的源头减排势在必行。镉是锌精矿中的一种伴生金属，镉的冶炼回收需要依托锌的冶炼回收技术。现有湿法炼锌过程中镉的去向分散、回收率低，造成镉随锌冶炼中间物料扩散到不同的产物、废液以及其他各种冶炼渣中，形成二次污染。湿法炼锌过程中镉的高效富集与回收技术以及镉污染土壤综合治理技术，可实现镉的源头减排和土壤中镉的高效治理，促进锌冶炼行业的可持续发展。

本书第一、二章由闵小波、王云燕、柯勇、梁彦杰、柴立元编写；第三章由杨建广、郑诗礼、何静、闵小波编写；第四章由郭朝晖、杨志辉、张望、黄顺红、柴立元编写，全书由王云燕统稿，闵小波、柴立元审定。

本书的研究工作得到了湖南省科技重大专项[2012FJ1010 湘

江流域镉污染控制关键技术研究]的资助,在此表示感谢。另外,还要感谢团队成员史美清、唐崇俭及研究生张纯博士、张建强硕士等为本书所做的贡献。书中所引用文献资料统一列在参考文献中,部分做了取舍、补充或变动,而对于没有说明的,敬请读者或原资料引用者谅解,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,书中疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

目录

Contents

第一章 镉污染特征及控制技术现状	(1)
1.1 镉资源分布	(1)
1.2 镉污染源及形态分布	(4)
1.2.1 镉污染源	(4)
1.2.2 镉污染分布	(5)
1.2.3 镉污染特征	(6)
1.2.4 镉形态转化	(7)
1.3 锌冶炼过程镉的存在形态	(8)
1.3.1 焙烧阶段镉存在形态	(8)
1.3.2 常规中性浸出阶段镉存在形态	(8)
1.3.3 热酸浸出阶段镉存在形态	(9)
1.4 锌冶炼过程镉源头减排与污染控制技术现状	(9)
1.4.1 锌冶炼过程镉富集与减排研究现状	(9)
1.4.2 含镉料渣清洁利用技术研究现状	(10)
1.4.3 镉污染土壤修复技术研究现状	(12)
第二章 锌冶炼渣强化浸出动力学	(14)
2.1 锌冶炼中浸渣矿物学特征与浸出特性	(14)
2.1.1 锌焙砂矿物学及理化特征	(14)
2.1.2 中浸渣矿物学及理化特征	(17)
2.1.3 中浸渣浸出特性	(21)
2.2 铁酸锌镉二氧化硫还原分解机制及动力学	(25)
2.2.1 铁酸锌镉的理化性质	(25)
2.2.2 铁酸锌镉二氧化硫还原浸出理论	(27)
2.2.3 铁酸锌镉浸出过程特征	(33)
2.3 中浸渣还原浸出特征及镉浸出动力学	(46)
2.3.1 中浸渣还原浸出工艺特征	(47)
2.3.2 中浸渣还原浸出过程特征	(52)
2.3.3 中浸渣镉还原浸出动力学	(55)
2.3.4 还原浸出渣理化特征	(63)

2.4	中浸渣活化强化浸出及沉铁	(65)
2.4.1	球磨活化对中浸渣理化特征的影响	(65)
2.4.2	机械活化渣还原浸出过程特征	(70)
2.4.3	还原浸出液沉铁过程特征	(80)
第三章	含镉料渣清洁利用技术	(91)
3.1	含镉料渣强化浸出过程特征	(91)
3.1.1	含镉料渣表面复合膜层破坏机制	(91)
3.1.2	多金属含镉物料强化浸出	(92)
3.2	富镉液非均匀电场高效提镉技术	(117)
3.2.1	富镉液非均匀电场提镉工艺基础	(117)
3.2.2	非均匀电场高效提镉工艺	(119)
3.2.3	非均匀电场高效提镉工业应用	(132)
3.2.4	提镉装置的工业化设计与运行	(141)
3.2.5	含镉料渣清洁处理与资源利用工程案例	(142)
第四章	矿冶区镉污染土壤化学生物联合修复技术	(148)
4.1	水口山矿冶区土壤镉污染边界及其功能定位	(148)
4.1.1	示范研究区概况	(148)
4.1.2	布点采样	(148)
4.1.3	分析测试与评价方法	(153)
4.1.4	矿区土壤中镉污染边界	(154)
4.1.5	典型区域镉结合形态分布特征	(159)
4.2	土壤中镉的化学阻隔材料	(160)
4.2.1	土壤中镉化学固定材料的筛选、改性与复配	(160)
4.2.2	土壤中镉化学固定技术参数	(164)
4.2.3	土壤铅镉固定剂-多羟基磷酸铁的制备及改性	(168)
4.2.4	化学固定技术对土壤镉化学形态转化的影响	(173)
4.2.5	化学固定技术对土壤中镉稳定性效果评价	(175)
4.2.6	模拟酸雨条件下土壤铅镉的释放特征	(177)
4.3	矿冶区镉污染土壤化学-植物联合生态修复新技术	(179)
4.3.1	化学固定修复工艺	(179)
4.3.2	镉污染土壤植物修复技术	(186)
4.3.3	化学强化作用下镉污染土壤植物组合修复技术	(213)
4.4	矿冶区镉污染土壤化学-植物联合生态修复工程案例	(219)
4.4.1	工程基本概况	(219)
4.4.2	工程土壤重金属污染调查	(219)
4.4.3	工程建设技术方案	(229)
参考文献	(238)

第一章 镉污染特征及控制技术现状

镉是银白色有光泽的金属，熔点 320.9°C ，沸点 765°C ，密度 8650 kg/m^3 ，有韧性和延展性。镉在潮湿空气中缓慢氧化并失去金属光泽，加热时表面形成棕色的氧化物层，若加热至沸点以上，则会产生氧化镉烟雾。镉是锌冶炼工业过程中的副产品，可用多种方法从含镉的烟尘或镉渣中获得金属镉，进一步提纯可用电解精炼和真空蒸馏。镉主要用于钢、铁、铜、黄铜和其他金属的电镀，对碱性物质的防腐蚀能力很强。镉的化合物还大量用于生产颜料和荧光粉。镉可用于制造体积小和电容量大的电池。硫化镉、硒化镉、碲化镉用于制造光电池。镉的毒性较大，被镉污染的空气和食物对人体危害严重，且在人体内代谢较慢，日本因镉中毒曾出现“痛痛病”。镉污染主要源于其生产和使用过程，如锌等金属的冶炼、电池的使用等过程。锌冶炼伴生镉的回收是我国镉生产的主要来源，因此锌冶炼行业已成为有色金属工业中最重要的镉污染源。

1.1 镉资源分布

镉在地壳中含量为 $0.1\sim 0.2\text{ mg/kg}$ 。镉的单独矿物不多，一般作为锌的伴生金属存在。在普通的锌矿中，锌与镉的比例在 $200:1$ 和 $400:1$ 之间。闪锌矿是锌矿中最具有经济开采价值的矿物，镉与锌的化学性质相似，所以在闪锌矿的晶格中镉经常替代锌。

美国地质调查局(USGS)2014年公布的数据显示，截至2013年全球镉总储量为50万t，中国是镉储量最为丰富的国家，为9.2万t，占全球总量的18.4%。其他镉资源蕴藏较丰富的国家有秘鲁、墨西哥、印度、俄罗斯、美国等。2014年全球镉产量2.22万t，与2013年持平。亚洲是全球最大的初级镉金属产区，以中国、韩国、日本为主。表1-1为2013年和2014年全球精镉产量及分布情况。2014年，日本的精镉产量由2013年的1830t降至1790t，而韩国的产量由4000t增至4090t，中国镉产量以7300t仍居首位，呈小幅增长趋势，约占全球总产量的33%。全球近63%的精镉产于亚洲(中国、印度、日本、朝鲜和韩国)，20%产于欧洲和欧亚中部(保加利亚、德国、哈萨克斯坦、荷兰、挪威、波兰和俄罗斯)，仅13%产于北美(加拿大和墨西哥)，4%产于南美(阿根廷、巴西和秘鲁)。在亚洲，中国是金属镉的主产国。

表 1-1 2013 年和 2014 年全球精镉产量及分布情况

单位:t

国家	2013 年	2014 年
澳大利亚	380	380
保加利亚	400	400
加拿大	1400	1270
中国	7000	7300
印度	450	450
日本	1830	1790
哈萨克斯坦	1200	1200
韩国	4000	4090
墨西哥	1490	1440
荷兰	560	570
秘鲁	695	710
波兰	400	400
俄罗斯	1200	1200
其他国家	1020	1000
全球总计	22000	22200

中国镉资源分布特点为:多与铅矿、锌矿等以共生、伴生形式存在;主要分布在中部、西南部及华东地区,镉资源探明储量占全国镉累计探明总储量的 88%,保有储量占全国总保有储量的 87.1%。据统计,中国镉采出量主要集中在西南地区,占中国总采出量的 59.4%。根据《全国各省矿产储量表》,我国探明镉矿储量的有 23 个省、市、自治区。根据《矿产工业要求参考手册》,镉矿规模按储量分类为:大型镉矿(储量大于 3000 t),中型镉矿(储量 500 ~ 3000 t),小型镉矿(储量小于 500 t)。

全国已发现镉资源产地百余处,保有储量近 38 万 t,铅锌矿伴生镉储量相对较多,约占总储量的 90%;其次为铜矿,约占 4.2%,其余为多金属矿床和铁矿床。表 1-2 和图 1-1 为我国中型、大型和超大型伴生镉矿床及分布图。含镉矿床更多集中于云南、四川、广西、广东、江西、湖南和福建等地,其中云南东北部 18 个铅锌矿床中伴生镉的储量达 9 万多吨,约占全国总储量的五分之一。