

综合评述

湿法炼铅过程中铅电积的研究进展

俞小花¹, 鲁顺利², 谢刚^{1,3}, 李荣兴¹, 李永刚³, 田林¹

(1. 昆明理工大学材料与冶金学院, 云南 昆明 650093; 2. 文山学院生化系, 云南 文山 650223;
3. 云南冶金集团总公司技术中心, 云南 昆明 650031)

摘要: 由于环保和资源的制约, 湿法炼铅技术引起了重视, 而铅的电沉积过程是实现湿法炼铅的关键技术之一。本文介绍了国内外电沉积铅的技术现状, 并对氯盐体系、氟硼酸体系、氟硅酸体系中电积铅的工艺技术进行了对比和分析。

关键词: 湿法冶金; 铅电积; 研究进展

中图分类号: TF812; TF803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2010)01-0034-04

传统的火法炼铅流程存在着诸多问题, 如铅中毒与烟害等问题, 因此, 湿法炼铅越来越引起重视, 其优点是无污染, 可根本上消除铅中毒, 对原料的适应性强, 生产规模可大可小。虽然目前全世界的铅冶炼仍以火法为主, 但对于某些复杂多金属硫化精矿而言, 其中富含的大量铅采用湿法炼铅更具有优势。在其他金属的湿法冶金过程中, 电沉积是其主要的工序之一, 同样, 铅的电沉积过程也是实现湿法炼铅的关键技术之一。

以铅的主要矿物方铅矿为例, 根据 $Pb-S-H_2O$ 系电位-pH图, 用湿法冶金方法从中提取铅主要有三种途径:

(1) 通过还原使 PbS 直接分解成 Pb 和 H_2S ;

(2) 通过酸分解使 PbS 中的硫变成 H_2S , 使铅转变为 Pb^{2+} 进入溶液, 或转变成固体 $PbCl_2$ 和 $PbSO_4$, 然后从含铅溶液、 $PbCl_2$ 、 $PbSO_4$ 中回收铅;

(3) 通过氧化使 PbS 中的硫变成元素硫, 使铅转变为 Pb^{2+} 、 $PbCl_2$ 和 $PbSO_4$, 然后再从氧化产物中分别提取铅和硫。

这三种途径中, (1) 和 (2) 的研究尚无重大进展。据 Thompson M K.^[1] 研究报道, 在电流密度 $3.2 A/dm^2$ 的条件下, 铅电流效率达 66%, 有 97% 的

PbS 还原成海绵铅。由于阴极上放出的硫化氢无法处理, 实验没有继续。Awakura Y. 等人^[2] 对途径 (2) 进行了研究和评价, 认为硫化铅的酸分解产生的硫化氢气体难以处理, 因此, 这方面的研究进展也不大。目前, 绝大多数的湿法冶金都是按途径 (3) 进行的。而途径 (3) 中, 若要从 Pb^{2+} 、 $PbCl_2$ 等的水溶液中提取金属铅, 无疑采用电积法是最佳选择之一。而若要从 $PbSO_4$ 中提取铅, 就需先从其中将铅转入到溶液中, 而后进行电沉积。

关于铅的电沉积的研究工作大约始于 20 世纪初期, 从 20 世纪 50 年代开始, 关于铅电解的报告在各种文献中相继发表, 这些研究的内容包括铅精矿的直接电解, Pb^{2+} 在各种不同的体系中电积等。

1 铅精矿的直接电解

在硫化铅精矿作为阳极进行的水溶液电解过程中, 硫化铅可氧化成 Pb^{2+} 和元素硫, 与此同时, 在阳极产生的 Pb^{2+} 在阴极被还原成金属铅。最常见的方法是始于 20 世纪 70 年代的矿浆电解法。此方法是在隔膜电解槽中进行, 铅精矿在阳极室内呈悬浮状态。当精矿颗粒与阳极接触时, PbS 被氧化成 Pb^{2+} 和元素硫, Pb^{2+} 通过隔膜进入阴极室并在阴极

收稿日期: 2009-05-21; 改回日期: 2009-07-15

基金项目: 云南省应用基础研究项目 (2008ZC013M); 昆明理工大学科学研究基金资助项目 (2008049)

作者简介: 俞小花 (1978-), 女, 博士, 研究方向为湿法冶金, 电化学。

上被还原成金属铅。Paramguru R. K. 等人^[3-4]在总结前人研究结果的基础上,重点考察了氯化钠、醋酸盐、高氯酸盐和氢氧化钠四种电解液以及添加剂对铅精矿矿浆电解过程的影响。

矿浆电解技术更适合于处理复杂硫化矿,邱定蕃等人^[5]自1976年来对复杂硫化矿的矿浆电解工艺进行了大量研究并取得了许多研究成果。杨显万等人^[6]对该过程的热力学及电化学进行了分析。

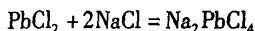
2 氯化铅在氯盐介质中的电沉积

(1) 氯化铅熔盐电解

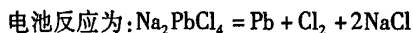
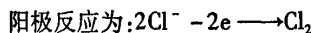
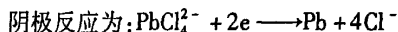
美国矿务局在20世纪70~80年代对铅精矿的三氯化铁浸出一氯化铅熔盐电解工艺过程进行了较深入的研究^[7-8]。实验采用LiCl-KCl-PbCl₂作为电解质,操作温度450℃,氯化铅在阴极还原成金属铅,阳极析出氯气。

(2) 无隔膜氯化铅水溶液电解

无隔膜氯化铅水溶液电解工艺是一种比较简单的电解方法^[9-10]。这种工艺的第一步是将固体氯化铅溶解在热氯化钠溶液中:



然后将Na₂PbCl₄溶液加入到电解槽中进行水溶液电解。电解过程的电极反应分别为:



电解过程产生的NaCl返回固体氯化铅的溶解作业,析出的氯气可用于铅精矿三氯化铁浸出后液Fe³⁺的再生,从理论上说,无隔膜氯化铅水溶液电解工艺既简单又合理。然而,与氯化铅熔盐电解一样,电解过程产生的氯气如何收集,操作中氯气溢出和泄漏造成劳动环境恶化如何解决等问题是阻碍该工艺在工业上应用的难题。氯化铅水溶液电解工艺的另一个不足之处是氯化铅的溶解度对电解温度和溶液中Cl⁻浓度的变化十分敏感,操作条件稍一波动就会导致氯化铅在电解液表面和循环管路中结晶出来。

(3) 使用阴离子膜的氯化铅水溶液电解

使用阴离子膜的氯化铅水溶液电解技术是用阴离子膜将电解槽分为阴极室和阳极室两个部分。溶解有氯化铅的溶液流入阴极室,而三氯化铁浸出后液经净化后流入阳极室。在电解过程中,阴极反应

与无隔膜电解相同,但阳极反应不是析出氯气而是Fe²⁺离子被氧化成Fe³⁺离子,使浸出氧化剂直接得到再生。阴离子膜的作用是阻止阳极室的阳离子,特别是Fe³⁺进入阴极室。实验的主要技术条件为^[11]:阴极液成分NaCl=4mol/L, Pb>10g/L, pH=1, 阳极液成分Pb>5g/L, Fe²⁺>20g/L, pH=1, 同极距150mm, 电解电流密度350A/m², 电解液温度50℃。实验结果表明,平均槽电压小于4V, 铅电流效率93.8%, 直流电耗为939kWh/t 铅。

使用阴离子膜的氯化铅水溶液电解是一种比较理想的电解技术,阴极反应和阳极反应都被利用,阴极析出金属铅,阳极上Fe³⁺离子得到再生。然而,该技术有两大问题不易解决,一是离子膜寿命短而导致生产成本过高;二是与无隔膜电解一样,氯化铅容易结晶而影响电解的正常进行。

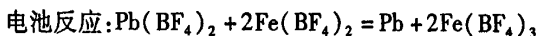
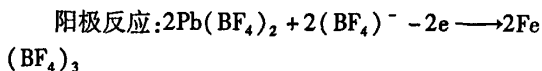
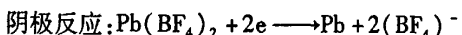
(4) 使用阳离子膜的氯化铅水溶液电解

使用阳离子膜电解和阴离子膜电解不同之处在于阳离子膜代替阴离子膜,同时用硫酸溶液取代氯化亚铁溶液作为阳极液。在电解过程中,阴极反应与阴离子膜电解相同,而阳极反应为:H₂O-2e→2H⁺+1/2O₂, 阳极上产生的氢离子通过阳离子膜进入阴极室与阴极上产生的Cl⁻生成盐酸。使用阳离子膜的氯化铅水溶液电解,开始主要针对废蓄电池膏泥的处理而开发的技术^[12-13]。电解过程中产生的盐酸是废蓄电池膏泥的浸出剂,工艺上非常合理。E. Exposito等^[14]人研究了在氯盐溶液中采用氢扩散电解技术。以Pt为阳极,不锈钢为阴极进行电积实验,得出采用氢扩散阳极电解可降低直流电耗,电能节约约40%。

东北大学的尹文新^[15]开展了从氯化铅和氯化锰溶液中同时电解提取铅和二氧化锰的实验,电解方法包括有隔膜电解和无隔膜电解,实验结果表明,同时电解提取铅和二氧化锰过程是可行的,并且获得了两种电解工艺的最佳条件。

3 由氟硼酸铅溶液电解提取铅

铅精矿经氟硼酸铁浸出生成的氟硼酸铅溶液可以进行阴离子膜电解^[16]。电解过程的电极反应为:



电解产出的氟硼酸铁溶液可返回浸出工序。该过程与使用阴离子膜的氯化铅水溶液电解过程相同。由于铅在氟硼酸溶液中的溶解度要比在氟盐溶液中的大得多,电解过程中不会出现铅盐的结晶而堵塞管道的现象。

与在氟盐溶液中采用氢扩散电解相同,E. Exposito 等^[17]人也研究了在氟硼酸介质中采用氢扩散阳极电解技术。采用氢扩散阳极电解的主要目的是降低直流电耗。

4 由氟硅酸铅溶液电解提取铅

铅精矿的氟硅酸铁浸出产生的氟硅酸铅溶液与硼酸铅及氯化铅溶液电解一样,可通过阴离子膜电解在阴极上得到金属铅,在阳极上使 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} ^[18]。三种铅盐溶液阴离子膜电解过程的基本原理相似,不同的是氟硼酸铅和氟硅酸铅的溶解度远比氯化铅大。正因如此,氟硼酸铅和氟硅酸铅溶液更适合采用电解的方法提取金属铅。这三种铅盐水溶液电解共同的缺点是阴离子膜价格较高,使用寿命短,电解生产成本低。Tsuetan Dobrev^[19]等人初步研究了氟硅酸铅的电积,以石墨为阳极,不锈钢为阴极,通过电解得到纯度为 98.62% 的铅。

5 结论与展望

湿法炼铅技术正以前所未有的速度发展着,而其中的铅电积工序至关重要,越来越多的研究结果表明,从不同的电解体系中电积铅是可行的,并且,其中由于氟硼酸铅和氟硅酸铅的溶解度远比氯化铅大,所以,氟硼酸体系和氟硅酸体系的研究价值更大。但是,对于从氟硼酸体系和氟硅酸体系中电积铅的研究尚处于起步阶段,因此,今后的研究应着重于电解体系的电积机理、进一步完善氟硅酸铅电积理论,为研究开发湿法炼铅工艺提供更加科学的依据和技术途径。

本课题组在近三年的时间里,对复杂多金属硫化精矿进行了全湿法冶金研究^[20],采用加压浸出工艺处理后,其中的铜和锌进入浸出液中,然后将铅锌进行分离,后续处理采用传统的铜和锌的湿法冶金工艺;而在浸出过程中铅则以硫酸铅的形式残留在渣中,对富含硫酸铅的物料先采用碳酸盐转化,对转化渣进行氟硅酸浸出,对浸出后的氟硅酸铅溶液进行净化,然后对氟硅酸体系进行电沉积研究,最终得

到阴极铅。而如何从氟硅酸铅溶液中电积金属铅是实现整个湿法工艺的关键技术之一。对于氟硅酸体系电积铅的研究也做了大量前期工作,在最初的研究中以铅始极片作阴极,石墨板作阳极,并将阳极用布袋包裹,在一定的电解参数下进行电积,能够得到阴极铅,但在实验进行中,石墨表面上会析出大量的石油焦,从而影响阴极的表面质量。基于此原因,课题组又进行了研发新的阳极材料的研究,新的阳极材料解决了石墨阳极上出现的问题,得到的阴极铅质量也较好,为后续机理的研究提供了一定的支撑作用。

参考文献:

- [1] Thompson M K. Theoretical and applied electrochemistry [C]. New York: The Macmillan Company, 1989, 181 ~ 182.
- [2] Awakura Y, Kamei S, Majima H. A kinetic study of nonoxidation dissolution of galena in aqueous acid solution[J]. Met. Trans. B, 1980, 11B: 377 ~ 381.
- [3] Paramgum R K, Kuzeci E, Kammel R. Direct electrowinning of lead from suspension galena concentrate anode in different electrolytes[J]. Met. Trans. B, 1988, 19B: 59 ~ 65.
- [4] Paramgum R K, Kammel R. Bed performance in the direct electrowinning of lead from suspension galena anodes[J]. Met. Trans. B, 1998, 19B: 67 ~ 72.
- [5] Qiu Dingfan, Wang Jikun. Extraction and separation of metals from sulphide slurry electrowinning process (SEP) [A]. Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, Vol III, Aqueous and Electrochemical Processing [C]. TMS, 2003, 285 ~ 291.
- [6] 杨显万, 张英杰. 矿浆电解原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [7] Murphy J. E., Chambers M. F. Production of lead metal by molten - salt electrolysis with energy - efficient electrodes [R]. Bumines, 1991, I R: 9335.
- [8] Murphy J. E., Chambers M. F., Eisele J. A. Molten - salt electrolysis of lead chloride in a 3000 ampers cell with an improved electrode design[J]. Electrochemical Society Extended Abstracts, 1985, 85(2): 744.
- [9] Das S. C., Subbaiah T., Sahoo P. K. Electrowinning of lead from its chloride bath containing organic additives[J]. Hydrometallurgy, 1989, 21(3): 373 ~ 383.
- [10] Wang Xiang wen, Martiins, Gerard P. Electrochemical aspects of electrowinning lead metal from brine lead chloride electrolytes in the temperature range 55 ~ 80°C [C]. Proceedings of the 1993 EPD congress, TMS, 1993, 21 ~ 25.

- [11] 吴锡平. 湿法炼铅新工艺研究[J]. 有色矿冶, 1996(5): 32 ~ 37.
- [12] D. Andrews, A. Raxchaudhuri, C. Prias. Environmentally sound technologies for recycling second lead[J]. Journal of power sources, 2000(88): 124 ~ 129.
- [13] E. Exposito, J. Iniesta, J. Gonzalez - Garcia, et al. Lead electrowinning in an acid chloride medium[J]. Journal of power sources, 2001, 92: 260 ~ 266.
- [14] Exposito E., Iniesta J., Gonzalez - Garcia J., et al. Use of hydrogen diffusion anodes during lead electrowinning in a chloride medium[J]. Journal of power sources, 2001, 101: 103 ~ 108.
- [15] 尹文新. 在氯盐介质中同时电解铅和二氧化锰的研究[D]. 东北大学博士学位论文, 2007.
- [16] 张昕红, 唐文忠, 彭康, 等. 湿法炼铅技术进展与 FLU-BOR 工艺[J]. 矿冶, 2006, 15(1): 49 ~ 52.
- [17] Exposito E., Gonzalez - Garcia J., Bobete P., et al. Lead electrowinning in a fluoborate medium; Use of hydrogen diffusion anodes[J]. Journal of power sources, 2000, 87(1 - 2): 137 ~ 143.
- [18] Patrick R. Taylor, Yeonuk Choi, Edgar E. Vidal. Flusilicic acid leaching of galena. Hydrometallurgy 2003 - Fifth International Conference Volume I: Leaching and Solution Purification[C]. Edited by C. A. Young et al., TMS 2003, 461 ~ 473.
- [19] Tsvetan Dobrev, Stephan Rashkov. Process during the electrorefining and electrowinning of lead[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40: 277 ~ 291.
- [20] 俞小花, 复杂铜、铅、锌、银多金属硫化矿综合回收利用研究[D]. 昆明理工大学博士学位论文, 2008.

Extend Progress in Research on Lead

Electrowinning in the Process of Lead Hydrometallurgy

YU Xiao-hua¹, LU Shun-li², XIE Gang^{1,3}, LI Rong-xing¹, LI Yong-gang³, TIAN Lin¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China;

2. Wenshan College, Wenshan, Yunnan, China;

3. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Co., Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Owing to the requirements of environmental protection and restricted by lead resources, great attention has been paid to the lead hydrometallurgy in recent years. Moreover, the process of lead electrowinning is one of the key technologies for realizing lead hydrometallurgical process. This paper introduced the development status of the lead electrowinning technology, and compared and analyzed some important technological parameters of lead electrowinning in the systems of chloride salt, fluoroboric acid and fluorsilicic acid.

Key words: Lead hydrometallurgy; Lead electrowinning; Research advancement

(上接 30 页)

- [20] Hui Zhang, Xiangyang Ma, Jin Xu, et al. Arrays of ZnO nanowires fabricated by a simple chemical solution route[J]. Nanotechnology, 14(2003): 423 ~ 426.
- [21] Xinghua Yang, Changlu Shao, Hongyu Guan, et al. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor[J]. Inorganic Chemistry Communications, 7(2004): 176 ~ 178.
- [22] 贺英, 王均安, 桑文斌, 支华军, 雷芝红, 高利聪. 高分子软模板法自组装生长 ZnO 纳米线及其光学性能[J]. 发光学报, 2006, 27(5): 766 ~ 772.
- [23] 周新木, 李炳伟, 张丽, 等. 模板法制备氧化锌片状晶体[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 70 ~ 72.

Preparation of ZnO Nanorods by One - step Solution Growth Method

MA Zheng-xian, ZHANG Ning, YAN Ping-ke, CAO Xiao-ting

(Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning, China)

Abstract: The ZnO nanorods were prepared through one - step solution growth method by using ZnCl₂ and NaOH as raw materials, and taking sodium dodecyl sulfonate (SDS) and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as surface active agents. Results showed that the diameter of synthesized ZnO nanorods is in the range of 20 ~ 40nm, and the length of the ZnO nanorods is up to 150nm ~ 2μm.

Key words: Zinc oxide (ZnO); Nanorod; Surface active agent