

Pb

铅

陈国发 王德全 编著

冶

金

学

QIAN YEJINXUE

冶金工业出版社

铅 锌 金 矿

陈国发 王德全 编著

北 京

冶金工业出版社

2000

内 容 简 介

本书主要包括:金属铅的冶金沿革及其性质与用途;硫化铅精矿氧化过程原理;铅还原熔炼过程原理;火法炼铅工艺过程;粗铅的火法精炼和电解精炼;湿法炼铅原理及方法;再生铅生产及炼铅副产品的处理等。本书除全面地阐述了现代铅冶金过程的原理与工艺实践外,还对目前国内外铅冶金的主要理论研究、科研成果及相关的新工艺、新技术等进行了较系统的介绍。尤其是对关系到环境保护和占铅总产量 51% 的含铅废料,如铅蓄电池、废铅合金、各种废铅管板材等的再生产利用进行了极其实用的、科学的论述。

图书在版编目(CIP)数据

铅冶金学/陈国发,王德全编著. —北京:冶金工业出版社,2000.4

ISBN 7-5024-2440-7

I. 铅... I. ①陈... ②王... III. 铅-有色金属冶金 N. TF812

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 14460 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 许广兴 美术编辑 王耀忠 责任校对 栾雅谦

北京顺义兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000 年 4 月第 1 版,2000 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;14.5 印张;347 千字;225 页; 1-1500 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64044283

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

铅冶金学的专著和专门教科书在国内已有 20 多年未见问世。因此,本书的出版对我国从事该领域的冶金工作者了解国内外铅冶金的主要理论研究、科研成果、技术和实践等诸多方面的现状和发展,都是很有裨益的。

铅冶金学的理论基础和生产实践在有色金属冶金学科的重金属冶金学中很有代表性。所以本书内容既具典型性,也具共同性。

本书全面地阐述现代铅冶金的过程原理和工艺实践,尽量删除了能耗高、污染大的陈旧炼铅方法。

本书第一、二、三、四、九章由陈国发编写,第五、六、七、八章由王德全编写。

编写过程中,参阅了诸家专著和相关文献。由于水平所限,缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1999.6

目 录

第一章 绪论	1
第一节 铅生产发展概况.....	1
第二节 世界铅储量及我国铅矿床分布.....	2
第三节 铅的性质及铅的化合物.....	2
第四节 铅的用途.....	7
第五节 炼铅原料.....	8
第六节 铅的提炼方法.....	9
第二章 硫化铅精矿氧化过程原理	13
第一节 硫化铅精矿中硫化物的热力学性质	13
第二节 硫化物氧化的热力学	15
第三节 金属硫化物氧化生成氧化物的热力学条件	17
第四节 金属硫化物氧化生成硫酸盐的热力学条件	18
第五节 金属硫化物氧化生成金属的热力学条件	21
第六节 硫化物与硫酸盐相互反应的热力学条件	24
第七节 高温氧化过程的 Pb-S-O 系 $\lg p_{O_2} - \frac{1}{T}$ 图	24
第八节 硫化铅精矿氧化过程动力学	26
第三章 铅还原熔炼过程原理	32
第一节 还原反应的一般形式及 C-O 系反应热力学	32
第二节 金属氧化物的 CO 还原热力学	34
第三节 金属氧化物的固体碳还原热力学	38
第四节 复杂体系中金属氧化物的还原热力学	39
第五节 铅的还原反应 $\Delta G^\circ - T$ 图剖析	42
第六节 铅还原熔炼过程动力学	45
第四章 火法炼铅方法	50
第一节 烧结焙烧-鼓风炉还原熔炼法	50
第二节 氧气底吹直接炼铅法(QSL 法)	86
第三节 氧气闪速熔炼-电热还原法(Kivcet 法)	90
第四节 奥托昆普熔炼法.....	100
第五节 顶吹转炉熔炼法(TBRC 法).....	102
第六节 赛罗炼铅法.....	104

第七节 火法炼铅的其他方法.....	105
第五章 粗铅的火法精炼.....	108
第一节 粗铅精炼除铜.....	108
第二节 粗铅精炼除碲.....	114
第三节 粗铅精炼除砷、锑、锡.....	115
第四节 铅的提银精炼.....	121
第五节 铅的脱锌精炼.....	124
第六节 铅的除铋精炼.....	127
第六章 铅的电解精炼.....	130
第一节 铅电解精炼过程的基本原理.....	130
第二节 铅电解精炼过程技术条件的控制.....	135
第三节 铅电解精炼的生产实践.....	138
第四节 铅电解精炼过程的技术经济指标和最优化措施.....	149
第七章 湿法炼铅.....	156
第一节 铅矿湿法处理的发展概况.....	156
第二节 硫化铅矿的三氯化铁浸出.....	156
第三节 硫化铅矿在硅氟酸介质中的氧化浸出.....	161
第四节 其他湿法炼铅方法.....	162
第八章 再生铅生产.....	168
第一节 再生铅生产的原料.....	168
第二节 再生铅原料的炼前处理.....	169
第三节 含铅废料的鼓风炉熔炼.....	170
第四节 含铅废料的反射炉熔炼.....	172
第五节 含铅废料的短窑熔炼.....	174
第六节 含铅废料的电炉熔炼.....	177
第七节 含铅废料的湿法处理.....	179
第八节 含铅废料处理的其他方法.....	181
第九章 炼铅副产品的处理.....	185
第一节 高锌炉渣的处理.....	185
第二节 铅冰铜的处理.....	198
第三节 黄渣的处理.....	198
第四节 火法精炼渣的处理.....	199
第五节 铅阳极泥的处理.....	215
参考书目.....	224

第一章 绪论

第一节 铅生产发展概况

由于氧化铅矿石容易为碳或一氧化碳还原成金属铅,而且硫化铅矿石高温灼烧时也能析出金属铅,所以铅的发现很早,是史前人类所用的六种金属之一。炼铅术和炼铜术大致始于同一历史时期。公元前 7000~5000 年,埃及人已先后发现金、银和铅。早在公元前 3000 年埃及前王朝时期便有用铅制作的小人像,同期的美索不达米亚于乌拉克三期已用铅制作小容器或锤成薄片,在乌尔遗址曾发现铅质水管。在英国伦敦博物馆陈列着公元前 3800 年前的铅像。直至公元前 1600~1400 年,铅才成为常见的金属。

欧洲炼铅最早的国家是西班牙和希腊,现在仍保留有遗迹。罗马人在公元前既会炼铅,还能用铅制成铅管、铅皮及铅币。

我国古代将铅称做“铅”。我国史前铅生产始于何时代,尚无法证实。夏代(公元前 21~16 世纪)已用铅作货币,称为“玄贝”,也称“铅刀”。据尚书禹贡记载,商代以前,现山东青州已生产铅,并把铅作为贡品。商代中期的青铜器铸造中已较多地使用铅。直至西周时代的铅戈,其含铅已达 99.75%。墨子“禹造铅”,淮南子“铅之与丹,异类殊色”都是对铅的记载。宋应星在《天工开物》中列举了铅矿物的种类,有“银矿铅”、“铜山铅”和“草节铅”,并阐述了铅的冶炼方法。

我国古代还以铅作原料熔制成铅丹,用醋把铅制成铅白,名为水粉,以供医药及化妆之用,是人类的创举。

铅以工业规模生产开始于 16 世纪。1621 年在美国米索里开始开采和冶炼铅矿,用柴灰筑炉底的灰窑,其后逐渐改用膛式炉及反射炉。至本世纪初,除部分地区还用膛式炉炼铅外,均改用烧结机烧结焙烧-鼓风炉还原熔炼法。1695 年奥地利克伦地亚建了倾斜炉底的闭式窑,烧柴将矿石炼成铅。1698 年英国佛林特郡开始用烧煤的反射炉炼铅。1730 年英国德彼郡开创了膛式炉炼铅法。至 1871 年后发展为大型鼓风炉炼铅流程。

到 19 世纪中叶,人们发现铅能抗酸、抗碱、防潮、密度大以及能吸收放射性射线等性能,并且可以与其他金属组成各种合金、制造蓄电池等新性质和新用途,使炼铅工业获得了重大的发展。中世纪,英、德等国为欧洲冶金工业的中心。1800 年欧洲铅产量约 $2 \times 10^4 \text{t}$,其中一半产自英国。1850 年铅产量增至 $10.8 \times 10^4 \text{t}$,其中英国约产 $4 \times 10^4 \text{t}$,西班牙 $3 \times 10^4 \text{t}$ 。1900 年欧、美洲铅产量达 $78 \times 10^4 \text{t}$,其中欧洲产 $38 \times 10^4 \text{t}$,美洲产 $40 \times 10^4 \text{t}$ 。至 20 世纪初期,铅的年产量已居世界有色金属产量的第四位,年增长率约 2%。当前,铅的年产量已超 $400 \times 10^4 \text{t}$ 。

我国采用烧结-鼓风炉炼铅始于 1910 年。当时在湖南长沙建湖南黑铅冶炼厂,1938 年后迁水口山建厂继续生产。沈阳冶炼厂建于 30 年代。解放后,相继建成株洲冶炼厂、白银冶炼厂、韶关冶炼厂、鸡街冶炼厂等诸多炼铅企业,构成了我国当今铅生产领域的主体。

第二节 世界铅储量及我国铅矿床分布

世界上已经探明的铅储量约为 $1.3 \times 10^9 \text{t}$ 。其中美国是世界上铅储量最高的国家,约占总储量的 21%。其次是澳大利亚(约 14%)、前苏联(约 12%)和加拿大(约 10%)。我国已探明的铅储量约为世界已探明的铅储量的 2.5%。

铅在地壳中的丰度仅为 0.0010%,但易成矿而存在于地壳中。铅是亲硫的元素,所以主要的原生矿物是方铅矿(PbS),次生矿则为白铅矿(PbCO_3)。铅的硅酸盐矿物则极少。由于大多数铅矿床为低温热液型矿床,所以常与闪锌矿共生成为铅锌混合矿床。

银是方铅矿中的重要伴生金属,此外还常含有铋以及锑、砷、硒、碲、铊等有价值元素。

我国的铅矿资源分布较广。如青海的锡铁山、湖南临湘的桃林等地的铅矿,为大型的高品位铅锌混合矿,属前震旦纪变质岩矿床。分布于云南、贵州、四川、广西以及川东、湘西、冀北等地的铅锌混合矿多为中小型矿床,属碳酸岩类中矿床。湖南水口山、临武、郴县、桂阳以及云南个旧、澜沧和辽宁桓仁等地的铅锌混合矿品位都比较高,矿储量规模不等,属多金属共生的矿体。江西东北部的硅酸岩中扁豆状矿床是大型规模铅矿。广东的凡口、甘肃的厂坝等都是我国的大型铅矿资源。小秦岭地区的铅矿床含金特别高,规模也大,已为国人所关注。

第三节 铅的性质及铅的化合物

一、铅的性质

1. 物理性质

铅是蓝灰色的金属,新的断口具有灿烂的金属光泽。其结晶属等轴晶系(八面体及六面体)。

铅的密度很大,不同学者测定固体铅的密度为 $11.273 \sim 11.48 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。液态铅的密度随温度而变,其关系如下:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	327.3	400	500	600	700	800	850
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	10.686	10.597	10.477	10.359	10.245	10.132	10.078

纯铅是重金属中最柔软的金属,其莫氏硬度为 1.5。铅中含有少量铜、砷、锑、铋、碱金属及碱土金属时,其硬度增大而韧性减小。铅有很好的展性,可压轧成铅皮和锤制成铅箔。铅的延性却甚差,不能拉成铅丝。在适当温度(230°C)下用孔模挤压,可压制不同形状的铅件如铅管、铅棒、铅丝等。固体铅在 $5 \times 98066 \text{kPa}$ 压力下便可变成液体铅。在低于熔点 $3 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 下的铅很脆,用力摇动时可制成铅粒。

铅的熔点为 327.502°C ;沸点的数据则相差很大,不同学者测得铅的沸点在 $1525 \sim 1870^{\circ}\text{C}$ 范围,一般认为沸点是 1525°C 的居多。由此可列出铅的平衡蒸气压与温度的关系如下,或用下式算出(熔点至沸点):

温度/ $^{\circ}\text{C}$	620	710	820	960	1130
蒸气压/ Pa	$10^{-3} \times 133.3$	$10^{-2} \times 133.3$	$10^{-1} \times 133.3$	1.0×133.3	10×133.3
温度/ $^{\circ}\text{C}$	1290	1360	1415	1525	
蒸气压/ Pa	50×133.3	100×133.3	289×133.3	760×133.3	

$$\lg p = 133.3(-10130T^{-1} - 0.985\lg T + 11.16), \text{ Pa}$$

如果已知冶金炉内铅蒸气的分压及气流的温度。设铅的蒸气压为饱和蒸气压(或实际测定铅的蒸气分压)。气流中的铅含量可用下式算出:

$$x = \frac{1000MP}{101325 \times 22.4(1 + \alpha t)}, \text{ g} \cdot \text{m}^3$$

式中 M ——铅的分子量;

P ——铅的蒸气压, Pa;

t ——温度, $^{\circ}\text{C}$;

α ——气体膨胀系数, $1/273 = 0.00366$ 。

铅的其他物理性质列于表 1-1。

表 1-1 铅的其他物理性质

名称	平均热容 (18~100 $^{\circ}\text{C}$)	熔化 潜热	汽化 潜热	导热系数 (100 $^{\circ}\text{C}$)	粘 度 (340 $^{\circ}\text{C}$)	表面张力 (327.5 $^{\circ}\text{C}$)	比电阻 (20~40 $^{\circ}\text{C}$)	线膨胀系数 (20~100 $^{\circ}\text{C}$)	凝固收 缩率
单位	/J $\cdot$ (g $\cdot$ $^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$	/J $\cdot$ g $^{-1}$	/J $\cdot$ g $^{-1}$	/J $\cdot$ (cm $\cdot$ C $\cdot$ s) $^{-1}$	/Pa $\cdot$ s	/N $\cdot$ cm $^{-1}$	/μΩ $\cdot$ cm $^{-3}$	/cm $\cdot$ (cm $\cdot$ C) $^{-1}$	/%
数 值	0.1281	26.204	841.386	0.3391	0.0189	0.00444	20.648	29.1×10^{-6}	3.44

由此可见,铅(及其化合物,见下)在高温下是容易挥发的物质,导致铅的损失。这不仅影响铅冶炼回收率,也会使操作人员铅中毒。所以,熔炼设备和运输设备的密闭,收尘设备的完善以及车间的良好通风都是很必要的。铅是热和电的不良导体。铅水的流动性却很大,所以炼铅设备应注意防止漏铅。

2. 化学性质

铅是周期表中的 IV 主族元素,原子序数为 82,原子量为 207.21,原子价为 2 及 4。

常温下铅在干空气中不起化学变化,但在潮湿的和含有 CO_2 的空气中则氧化生成次氧化铅(Pb_2O)薄膜,覆盖在铅的表面,使铅失去光泽而变成暗灰色,并且慢慢地转变成碱式碳酸盐 $[3\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ 。

铅在空气中加热熔化时,最初氧化成 Pb_2O ,表面现虹彩,再升高温度则成为 PbO 。继续加热至 330~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间, PbO 则变成 Pb_2O_3 ;当温度升高至 450~470 $^{\circ}\text{C}$ 时便转变为 $\text{Pb}_3\text{O}_4(2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2)$ 铅丹。 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 在高温下都会发生离解,如 $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 3\text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 的离解压与温度的关系如下:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	450	475	500	525	550	575	600
离解压/Pa	1400	3200	6933	14800	29730	56260	113324

所以,所有含氧量比 PbO 多的铅氧化物在高温下都不稳定,在高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度时都离解成 PbO 和 O_2 。 CO_2 对铅的氧化作用不大。

铅易溶于硝酸、硼氟酸、硅氟酸、醋酸及硝酸银中;难溶于稀盐酸及硫酸,缓溶于沸盐酸及发烟硫酸中。常温时 HCl 及 H_2SO_4 的作用仅及于铅的表面,因为反应生成的 PbCl_2 和 PbSO_4 几乎是不溶解的,它们附着在铅的表面,从而阻碍铅继续反应。一般说来,铅在酸中的溶解度视所含杂质的性质和数量而定。

铅是放射性元素钍、铀、镭分裂的最后产物,它可吸收放射性线,所以具有抵抗放射性物质射线透过的性能。

二、铅的化合物

1. 硫化铅(PbS)

天然产出的硫化铅称方铅矿。硫化铅的熔点 1135℃, 沸点 1281℃, 密度 7.115~7.70g·cm⁻³。熔化后的硫化铅流动性极好, 容易渗入炉底和炉壁的耐火材料而不起侵蚀作用。隔绝空气加热硫化铅则挥发而不起化学变化, 其平衡蒸气压与温度的关系如下:

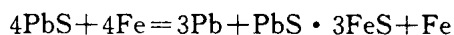
$t/^\circ\text{C}$	852	928	975	1005	1048
p/Pa	1×133.3	2×133.3	10×133.3	20×133.3	40×133.3
$t/^\circ\text{C}$	1074	1108	1160	1221	1281
p/Pa	60×133.3	100×133.3	200×133.3	400×133.3	760×133.3

当与其他金属硫化物如 Sb₂S₃ 或 Cu₂S 等共熔时, 硫化铅的挥发性变小。

硫化铅在高温下可按 $\text{PbS(s)} = \text{Pb(g)} + \frac{1}{2}\text{S}_2\text{(g)}$ 离解, 其离解压与温度的关系如下:

$t/^\circ\text{C}$	25	400	600	800
$\lg p_{\text{Pb}}/\text{Pa}$	-34.31×133.3	-11.56×133.3	-7.427×133.3	-4.869×133.3
$t/^\circ\text{C}$	1000	1200	1400	
$\lg p_{\text{Pb}}/\text{Pa}$	-3.237×133.3	-1.995×133.3	-1.021×133.3	

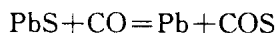
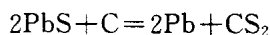
按金属硫化物分子形成热的大小, 可将其排列成下列顺序: Mn, Cu, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag, As, Sb。亦即是说, 在适当温度下, 位于铅前面的金属都可以从 PbS 中把铅置换出来。例如, 在高于 1000℃ 温度下用铁置换 $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$ 便可得到金属铅, 沉淀熔炼即基于这个原理。但是实际上这一反应进行并不彻底, 因为熔化后的 PbS 与 FeS 结合生成稳定的 3FeS·PbS(铅冰铜)。所以沉淀熔炼反应应为:



使铁只能从 PbS 中置换出 $w_{\text{Pb}} = 72\% \sim 79\%$ 的铅, 且需在熔炼时加入过量的铁才能保证上述的置换效果。而此过量的铁会溶入铅冰铜中。文中 w 为物质的质量分数, x 为物质质量摩尔分数。本书凡是涉及质量分数和摩尔分数的部分均以此表示。

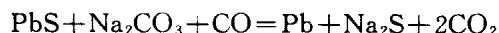
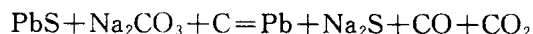
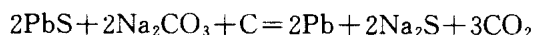
CaO 和 BaO 能分解 PbS, 如 $4\text{PbS} + 4\text{CaO} = 4\text{Pb} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$, $2\text{PbS} + \text{CaO} + \text{C(CO)} = \text{Pb} + \text{PbS} \cdot \text{CaS} + \text{CO(CO}_2\text{)}$ 。然而 CaS 与 PbS 能形成稳定的 CaS·PbS, 使铅的产出率大大地降低。

碳或一氧化碳均能还原 PbS, 其反应为:



但其反应速度很慢, 即使在 1100℃ 的温度其反应也不激烈, 所以得不到实际上的应用。

PbS 能与 Na₂CO₃ 发生反应。在高温(如 1000℃ 以上)下有碳质还原剂存在, 可以产出金属铅。其反应为:



此即碱法炼铅的基本原理。用 NaOH 代替 Na₂CO₃ 也可收到同样的效果。然而, 由于碱

(Na_2CO_3 或 NaOH) 的价格比较高, 碱的再生又比较复杂, 因此, 目前这种炼铅方法只限于小型企业或中间产品的处理。

浓硝酸、盐酸、硫酸及三氯化铁水溶液能溶解硫化铅。高温下, 空气、富氧和纯氧能使 PbS 氧化成 PbO 和 PbSO_4 。

2. 一氧化铅(PbO)

在冶金中, 铅的氧化物最重要的是 PbO , 而 Pb_2O 、 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 都不稳定, 只是冶金过程中的中间产物。 Pb_3O_4 称为红丹, 在 500°C 分解为 PbO 和 O_2 。 PbO 名为密陀僧, 它有两种同素异形体, 正方晶系的 PbO 称红密陀僧, 斜方晶系的 PbO 称黄密陀僧。熔化的密陀僧急冷时呈黄色, 而缓冷时呈红色, 转型温度为 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 。在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 温度下, PbO 可氧化为 Pb_3O_4 。温度再高又分解成 PbO 。所以, 黄密陀僧是高温稳定的化合物。

PbO 的熔点为 886°C , 沸点 1472°C 。 PbO 的平衡蒸气压与温度的关系如下:

温度/ $^\circ\text{C}$	750	850	950	1050	1100	1200	1300	1425	1470	1472
蒸气压/ Pa	2.67	48.0	240	1000	1987	6853	20000	60000	86660	101325

可见, PbO 在 750°C 时已经挥发; 至 950°C 时其挥发值已相当大。这是高温冶金过程铅损失和铅污染的重要根源。

PbO 的离解压却很小, 其与温度的关系如下:

温度/ $^\circ\text{C}$	500	700	900	1100	1300
离解压/ Pa	4.13×10^{-36}	2.80×10^{-23}	4.26×10^{-16}	1.73×10^{-11}	2.80×10^{-8}
温度/ $^\circ\text{C}$	1500	1700	1900	2000	2075
离解压/ Pa	6.40×10^{-6}	4.27×10^{-4}	1.19×10^{-2}	4.93×10^{-2}	21278

PbO 的生成热在固体时为 $219075\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 液体时为 $217400\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

PbO 是两性氧化物, 它与 SiO_2 或 Fe_2O_3 可结合成硅酸盐或亚铁酸盐, 也可与 CaO 或 MgO 结合成亚铅酸盐(如 $\text{CaO} \cdot \text{PbO}$)或铅酸盐(如 $\text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$), 又可与 Al_2O_3 结合成铝酸盐。然而, 铅酸盐在高温下并不稳定, 而硅酸盐在高温下容易生成, 这是硅砖及粘土砖强烈被腐蚀的重要原因。

PbO 是一种强氧化剂, 它易使 Te 、 S 、 As 、 Sb 、 Sn 、 Bi 、 Zn 、 Cu 、 Fe 等全部氧化或部分氧化, 所形成的氧化物或造渣或挥发。此种性质广泛地应用在铅的火法精炼中。 PbO 又是良好的助熔剂, 它可与许多氧化物形成易熔共晶或化合物等, 特别是 PbO 过剩时更易熔。此种特性表现在高铅炉渣(如直接炼铅的初渣)的易熔, 并且应用在贵铅灰吹法提银以及试金的渣化过程中。

PbO 可在浓碱溶液、胺(如乙二胺、丙胺、二乙基三胺等)溶液、氨性硫酸铵溶液、硅氟酸溶液、氨基磺酸以及碱金属或碱土金属氯化物(如 NaCl 、 CaCl_2)的热浓溶液中溶解。

3. 硅酸铅($x\text{PbO} \cdot y\text{SiO}_2$)

从 PbO - SiO_2 系状态图(图 1-1)可见, PbO 与 SiO_2 可形成三种化合物 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, 上述化合物构成三种共晶 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ - $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ - SiO_2 。图中可见, 所有 PbO - SiO_2 系的化合物和共晶的熔化温度都相当低, 比 PbO 的熔点(886°C)低得多。

铅的硅酸盐的熔化温度低, 其熔体的流动性好。而且, 与 SiO_2 结合的 PbO 挥发性要比

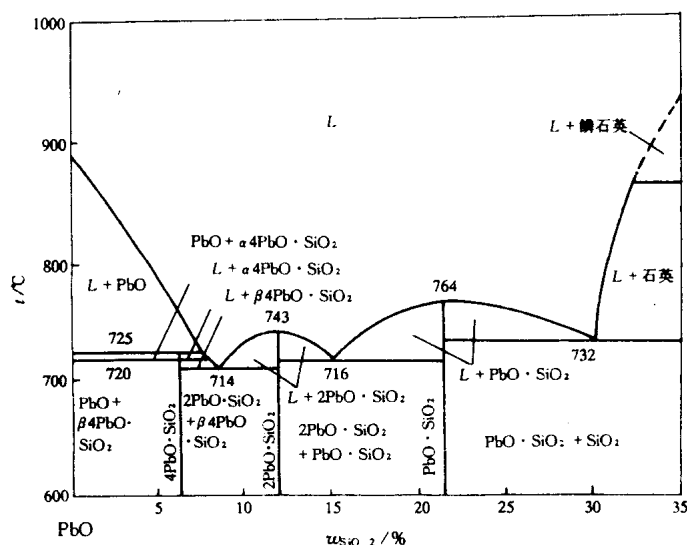


图 1-1 PbO-SiO₂ 系状态图

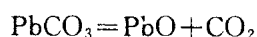
纯 PbO 小。当铅的硅酸盐中 SiO₂ 含量愈高时,其挥发性便愈小。与 SiO₂ 结合的 PbO 要比纯的 PbO 更难于还原。

根据现有资料,3PbO · 2SiO₂、4PbO · SiO₂ 和 6PbO · SiO₂ 化合物是否存在还有不同的意见。然而,所有铅的硅酸盐及其形成的共晶体,其熔化温度低,熔化后的流动性大,挥发性比 PbO 小,还原比 PbO 难等特性已成共识。

4. 碳酸铅 (PbCO₃)

天然产出的碳酸铅称白铅矿。它是氧化铅矿中的主要组分。碳酸铅与硫酸铅(铅矾 PbSO₄)都是次生矿,它们是原生矿风化及含碳酸盐的地下水影响而渐次变成的。矿石中的铅以白铅矿或铅矾形态存在时,因其中皆含有氧,所以统称氧化铅矿。氧化矿常在铅矿床的上层,而硫化矿则位于下层。铅的氧化矿床比硫化矿床储量小得多,故意义较小。

白铅矿加热时很快便按下式离解:

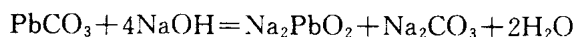
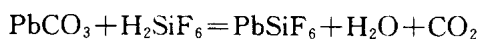


其平衡离解压与温度的关系如下:

温度/°C	184	210	233	280	327
离解压/Pa	10.1×133.3	32.5×133.3	102.1×133.3	548×133.3	760×133.3

所以,碳酸铅是容易被还原的化合物。

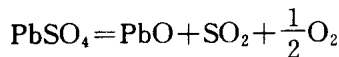
硅氟酸和浓碱等溶液能溶解碳酸铅,其反应为:



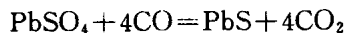
这些性质在湿法提铅中得到应用。

5. 硫酸铅 (PbSO₄)

天然的硫酸铅矿物称铅矾。硫酸铅为白色单斜方晶体,带甜味。硫酸铅的密度为 $6.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点为 1170°C 是由计算求出的。因为在达到熔点以前的温度时,PbSO₄ 即已分解。硫酸铅是比较稳定的化合物,800°C 时便开始分解,至 950°C 以上分解进行得很快,其反应为:



在还原性气氛下,硫酸铅则按下列反应变成硫化铅:



PbSO_4 和 PbO 均能与 PbS 反应生成金属铅,反应熔炼即基于这一原理。

硫酸铅微溶于热水和浓硫酸,能溶于浓盐酸、浓碱、浓氨以及醋酸铵和各类胺溶液中,并且遇硫即生成黑色硫化铅。

6. 氯化铅(PbCl_2)

氯化铅的熔点为 498°C ,沸点 954°C ,密度 $5.91\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。氯化铅在水中的溶解度极小,100g 水中 PbCl_2 的溶解度与温度的关系如下:

温度/ $^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
100g 水中 PbCl_2 的溶解克数	0.6728	0.99	1.45	1.98	2.62	3.34

PbCl_2 能良好地溶解在碱金属和碱土金属的氯化物如 NaCl 、 CaCl_2 等的水溶液中,且温度升高其溶解度也增大。如 50°C 的饱和 NaCl 溶液对铅的最大溶解度为 $42\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 100°C 和有 CaCl_2 的饱和 NaCl 溶液可溶解 $100\sim 110\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铅。

氯化铅的沸点比较低,所以是容易挥发的化合物,它的饱和蒸气压与温度的关系如下:

温度/ $^\circ\text{C}$	547	615	648	684	725
饱和蒸气压/Pa	1×133.3	5×133.3	10×133.3	20×133.3	40×133.3
温度/ $^\circ\text{C}$	750	784	833	893	954
饱和蒸气压/Pa	60×133.3	100×133.3	200×133.3	400×133.3	760×133.3

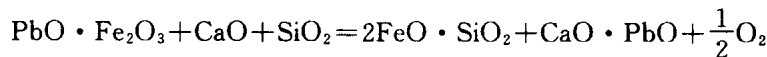
7. 亚铁酸铅($x\text{PbO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$)

$\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系的组成机构目前还不十分清楚,它们之间形成的化合物及合金的熔点如表 1-2 所示。

表 1-2 不同成分的亚铁酸铅的熔点

$w_{\text{PbO}}/\%$	95	92.5	90	80	70	60
$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/\%$	5	7.5	10	20	30	40
熔点/ $^\circ\text{C}$	810	785	762	925	1137	1227

亚铁酸铅是不稳定的化合物,在有 CaO 和 SiO_2 存在下,当温度高达 1080°C 时,便按下列反应强烈分解:



亚铁酸铅易于还原为金属铅,如用氢还原时在 $180\sim 205^\circ\text{C}$ 即开始,用一氧化碳还原时在 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 即可完全还原。高温熔炼时生成亚铁酸铅可以降低 PbO 的蒸气压力,使铅的挥发损失下降。

第四节 铅的用途

铅作为史前金属,对人类社会发展和文明进步做出了重大贡献。在现代工业所消耗的有色金属中,铅居第四位,仅次于铝、铜和锌,成为工业基础的重要金属之一。

铅能以金属、合金或化合物形式用于国民经济的诸多部门。其中,铅与其他金属制成的合金在现代工业中的应用,则是其消耗的主要形式。在铅基合金生产中,蓄电池工业的用铅量最大。当今世界 60% 以上的铅用于蓄电池生产。随着汽车工业和其他机动车工业的发展,蓄电池工业对铅的需求量也在增加。蓄电池电力车在航空港、车站、码头以及市内交通运输中的应用也很受欢迎,它的安全和无污染,大大优于燃料车辆。

铅蓄电池作为不间断供电(UPS)系统应用于医院、电讯和计算机网络,也是很好的移动电源。特别是由于铅钙合金的出现,开发了新型的密封不加水的免维护铅酸蓄电池,实现了巨型铅酸蓄电池组与普通电路并网。目前世界上多套这种蓄电池组在线运行。如南非瓦尔雷夫金矿竖井的容量 $7.4\text{MW}\cdot\text{h}$ 、电压 $2100\sim 3000\text{V}$ 的铅酸蓄电池组供电系统;德国汉加蓄电池公司 1984 年投产的 $7\text{MW}\cdot\text{h}$ 负荷调节系统;美国加州斯泰特斯韦尔市电力公司、印第安纳州曼西市德科雷米蓄电池厂和威斯康星州密尔沃基市约翰森康托尔斯黄铜铸造厂都兴建了削峰铅酸蓄电池组。在德国柏林和日本大阪也有一些大型蓄电池组在并网运行。另外,国际铅锌研究组织与加州埃德森电力部门联建了一套世界上最大的蓄电池组,容量 $40\text{MW}\cdot\text{h}$,1988 年开始试运行。

铅除了作启动、照明、点火和牵引电力蓄电池外,运输行业用铅作轴承合金,铅锡合金作车辆油箱以及车体焊料和填料。作为汽油防爆添加剂和辛烷增强剂的用铅量已逐年缩减。

在建筑行业中,铅板用作隔音材料已日益广泛,但用在屋顶、挡板、管道和填料方面已在下降。但 X 射线室的铅玻璃和壁板等还是离不开使用铅,铅具有阻尼性而被用作建筑物防止地震破坏的减振器。特别是世界上数百座的核反应堆,每年产生数以万吨的高辐射废料需要安全处理。铅对这种放射性废料辐射有良好的屏蔽性能,用铅作封闭介质密封的核废料埋入地下是极为安全的。

铅具有高度的化学稳定性,抗酸抗碱的能力都极强。在化学工业和冶金工业中,铅用于设备的防腐、防漏以及溶液贮存。也用作电缆的保护套以防腐蝕。铅还用于特殊的包装,如铅箔和铅板包装贮存放射线物质,保护 X 射线胶片。铅砵则用作渔具沉子、电梯配重以及潜水艇和船体稳定镇重等方面。

铅的化合物(主要是氧化物)除用于蓄电池制造外,还用于油漆、颜料、陶瓷、玻璃、橡胶、染料、火柴以及粘结材料和石油精炼中。

第五节 炼铅原料

用作炼铅的原料包括矿物原料和二次铅料两大类。

矿物原料有硫化矿和氧化矿两种。硫化矿中的铅矿物主要是方铅矿(PbS)。硫化铅矿属原生矿,其分布最广,是当今炼铅的主要原料。纯方铅矿含: $w_{\text{Pb}}=86.6\%$; $w_{\text{S}}=13.4\%$ 。但是,自然界很少有如此纯净的铅矿物,绝大多数的铅矿物是与其他金属矿物共生,而且多半是铅品位不高。所以,一般需先经选矿得铅精矿后才进行冶炼。

硫化铅矿中通常共生的有辉银矿(Ag_2S)和辉铋矿(Bi_2S_3),所以,银和铋是炼铅企业综合回收的重要元素。结晶颗粒大的方铅矿含银比较少,而多种硫化物组成的铅矿含银较高。如铅锌矿(含 PbS 和 ZnS)、铜铅锌矿(含 CuFeS_2 、 PbS 和 ZnS)等。另外,还伴生有黄铁矿(FeS_2)、硫砷铁矿(FeAsS)和其他硫化矿物。所以,一般都经过分选后进行熔炼。铅锌密闭鼓

风炉熔炼法和基夫赛特熔炼法可处理铅锌混合矿。矿石中还常伴有石灰石、石英石、重晶石等脉石成分。

氧化矿主要为白铅矿(PbCO_3)和铅矾(PbSO_4)。它们都是次生矿,是原生矿经风化作用和含有碳酸盐的地下水作用而成。因白铅矿和铅矾都含有氧,所以统称为铅的氧化矿。由于矿的成因不同,氧化矿常在铅矿床的上层,而硫化矿则在下层。铅的氧化矿贮量比硫化矿少得多,故其经济价值较小。

我国将铅精矿按质量标准分为七级(见表 1-3)。由表可见,铅精矿的质量除了考虑到其含铅品位之外,另外的一个重要因素便是杂质锌的含量。因为铅精矿的质量对炼铅的主要技术经济指标有很大的影响。铅精矿愈富,则冶炼的生产率和回收率都愈高,能耗愈低,单消和成本也愈小。铅精矿含铜过高,熔炼过程中铅的损失也会相应增大。铅精矿含锌越高,熔炼时的困难也越大。特别是含铜锌都高的铅精矿,在一般情况下都很难处理。

表 1-3 铅精矿质量标准

品 级	铅不小于 $w/\%$	杂质不大于 $w/\%$				
		Cu	Zn	As	MgO	Al_2O_3
一级品	70	1.5	5.0	0.3	2.0	4.0
二级品	65	1.5	5.0	0.35	2.0	4.0
三级品	60	1.5	5.0	0.4	2.0	4.0
四级品	55	2.0	6.0	0.5	2.0	4.0
五级品	50	2.0	7.0	协议	2.0	4.0
六级品	45	2.0	8.0	协议	2.0	4.0
七级品	40	2.0	9.0	协议	2.0	4.0

二次铅料是指回收的各种铅废件和铅废料。其中以废蓄电池回收的数量最大,其次如化工冶金器械的耐酸衬里铅皮、铅管、电缆包皮,各类铅基的轴承合金,铅锡焊料以及各种含铅下脚料和碎屑等。随着科学技术和国民经济的发展,铅的消费量不断增加,大量的铅废件和铅废料成为生产再生铅的二次铅料。由于从二次铅料回收铅比较容易,所以支撑着一个兴旺的再生铅工业。矿铅原料是一次资源,而二次铅料则是永不枯竭的炼铅原料。加上再生铅生产的能耗低,投资省,易于生产,劳动生产率高,经济效益好,又能节约矿产资源,变废为宝,保护环境。因此,世界各国对再生铅生产都比较重视。一些工业比较发达的国家,如美、英、日、德的再生铅消费量已占铅的总消费量的一半或一半以上。我国的再生铅生产起步较晚,其间,再生铅占铅产量最高年份是 1985 年,为 30.30%。

第六节 铅的提炼方法

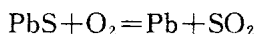
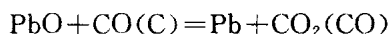
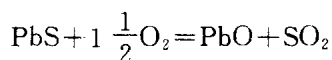
当代铅的生产几乎全是火法。湿法炼铅目前还处于研究阶段。湿法炼铅综合回收金、银、铋、锑以及铜、锡等有色金属要比火法炼铅复杂,所以发展得比较缓慢。当前,湿法炼铅只用于某些比较单一的铅矿小规模处理和再生铅的生产上。

就其基本原理而言,火法炼铅方法可分为下列几类。

一、氧化还原熔炼法

该法包括硫化铅精矿中的硫化铅及其他硫化物的高温氧化生成氧化物(也可能生成金

属)和氧化物还原得金属的过程。如硫化铅在氧化还原熔炼时完成如下反应:



烧结焙烧-鼓风炉还原熔炼便是该法的传统炼铅方法。目前世界上的矿铅的90%左右是用此法生产的。该法是在烧结机上对硫化铅精矿进行高温氧化脱硫,并将炉料熔结成烧结块。然后将烧结块与焦炭一起在鼓风炉内进行还原熔炼得粗铅。传统炼铅法具有适应性强,生产过程稳定,生产能力大等特点,所以至今仍作为主要炼铅方法而被采用。然而也存在有能耗高和对环境污染严重等主要缺点,因而受到新的炼铅方法的冲击。

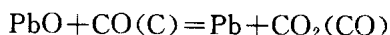
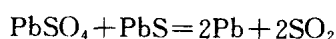
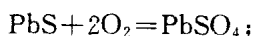
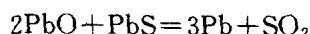
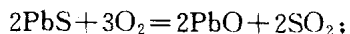
所谓新的炼铅方法,人们统称为直接炼铅法。直接炼铅也基于这一氧化还原原理。但它是利用粉状的或熔融的硫化铅精矿迅速氧化,单位时间内放出大量的热,促使炉料内各组分之间瞬时完成所有的冶金反应,使反应热得到充分利用。而且,高温冶金反应在密闭容器内进行,并采用了富氧或纯氧冶炼技术,产出高 SO_2 浓度的为数不多的烟气,使硫得以回收利用,克服了传统炼铅法的缺点而得到发展。

铅锌密闭鼓风炉熔炼法也是基于氧化(烧结焙烧)还原(密闭鼓风炉)原理。熔炼同时产出铅和锌。

一些老企业和小型企业的烧结焙烧作业还有采用烧结锅或烧结盘的。因其污染严重,随着环境保护要求的日益严格,这种作业将会受到限制和取缔。

二、反应熔炼法

反应熔炼是在适当温度和氧化气氛下,使铅精矿中部分 PbS 氧化成 PbO 及 PbSO_4 后,立即与未氧化的 PbS 相互作用而生成金属铅的过程。一部分 PbO 也与碳质还原剂作用生成金属铅。其基本反应为:



硫化铅氧化为放热反应,所以在实践中只需配入少量燃料作热源和还原剂,即可维持熔炼所需的温度。反应熔炼常用膛式炉,所以也称膛式炉熔炼。膛式炉的主体为一个前壁倾斜的长方形铸铁盘炉膛。后侧及两侧围以水套。前侧为操作门,外伸一块清渣铸铁板。水套上方为烟罩。后侧水套设有风口,侧壁设有放铅口。在炉膛内投入木柴点火后,加入木炭或焦炭鼓风,再加入底铅熔化后即可投料开炉。为了使炉料良好接触和防止炉料熔化及结块,须用人工或机械经常来回翻动炉料。熔炼温度 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 。产出的液态铅由放铅口放出,灰渣则从清渣铸铁板上扒出。

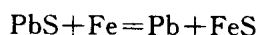
反应熔炼在处理高品位(高于 $w_{\text{Pb}}=70\%$,至少也大于 $w_{\text{Pb}}=65\%$)铅矿时,才能有较好的回收率。而且对炉料中杂质含量有严格的要求。其中最有害的是 SiO_2 。它与 PbO 结合成易熔的硅酸盐,一般为 $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 。按此分子式计算,一单位质量 SiO_2 约与3.5单位质量的 Pb 结合而进入灰渣。故精矿含 SiO_2 限制在 $w_{\text{SiO}_2}=2\%\sim 3\%$ 以下。所有杂质的硫化物都会与 PbS 形成易熔冰铜,对熔炼过程都有害,故限制精矿中 $w_{\text{Cu}}<1.0\%\sim 1.5\%$, $w_{\text{Zn}}<4.0\%$, $w_{\text{Fe}}<10\%$, $w_{\text{As}}+w_{\text{Sb}}<2\%\sim 3\%$ 。为了提高炉料的熔化温度,通常配入少量($w_{\text{CaCO}_3}<2\%$)石灰

石碎粒。

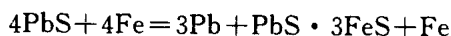
膛式熔炼设备简单,熔炼过程快,操作简便,粗铅质量高,燃料和熔剂消耗少。但要求精矿品位高,杂质含量要求极严,生产率和直收率都低(直收率约 65%),劳动条件差,污染大而失去了工业应用的意义。

三、沉淀熔炼法

对硫亲和力大于铅的金属都可从硫化铅中将铅置换出来。沉淀熔炼即基于此一原理。常用的置换剂为金属铁,其反应如下:



上述反应进行是不彻底的,因有部分 PbS 与 FeS 结合成 $\text{PbS} \cdot 3\text{FeS}$ (铅冰铜),所以铁只能从 PbS 中取代出 $w_{\text{Pb}} = 72\% \sim 79\%$ 的铅。而且沉淀熔炼需加入过量的铁才能达到上述的直收率。这时过剩的铁会溶入铅冰铜中。因此,严格地说,在高温(高于 1000°C)下沉淀熔炼的反应为:

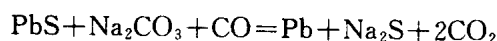
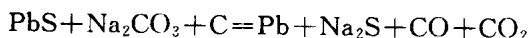
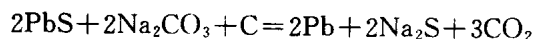


土法沉淀熔炼用坩埚炉(墩炉),当前多用反射炉或电炉。铁的配入量多由经验来确定,有时达精矿量的 30%~40%,所用的铁最好是废钢铁碎屑。

沉淀熔炼法流程简单,易于操作,粗铅质量较好,铅的挥发损失较低,投资较少,但铁屑和燃料消耗大,回收率低,劳动条件较差,劳动生产率也不高。故不可能为大企业所采用。在大型生产中常用此原理以降低铅冰铜的含铅量,提高熔炼时的铅直收率。在废蓄电池熔炼回收铅时,此法还常被采用。

四、加碱熔炼法

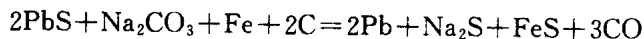
该法是将纯碱(或烧碱)和碳质燃料(煤粒或焦炭粒)与铅精矿充分混合后,在反射炉或电炉中熔炼获得粗铅和渣冰铜的过程,其反应为:



熔炼温度 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。粗铅富集了 Au、Ag、Bi 等有价值金属,粗铅品位达 $w_{\text{Pb}} = 98\% \sim 98.5\%$,回收率达 98.4%。粗铅含 $w_{\text{Cu}} = 0.25\% \sim 0.35\%$ 。烟尘率 3.8%。渣冰铜除含有各种钠盐外,还富集了 $w_{\text{Cu}} = 94.5\%$ 的铜和 $w_{\text{Zn}} = 71.2\%$ 的锌以及大部分的 Se、Te、Mo ($w = 90\% \sim 96\%$)。渣冰铜含铅仅 $w_{\text{Pb}} = 0.1\% \sim 0.3\%$ 。烟尘富集了 $w_{\text{Zn}} = 21\%$ 的锌和几乎 $w_{\text{Cd}} = 100\%$ 的镉,可作提镉原料。

由渣冰铜再生纯碱可参照基普赫法或路布兰法。但是,由于纯碱再生的流程比较复杂,而且渣冰铜中除了硫化钠和碳酸钠之外,还有其他钠盐如硫代硫酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、偏硅酸钠等,使纯碱再生效果不够理想。

在工业生产中常将沉淀法与加碱法联合使用,称为曹达铁屑炼铅法,其反应可表示如下:



熔炼可在反射炉进行。熔炼温度 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$,周期作业,每炉物料分 2~3 次加入,待全部炉料熔化后半小时即可停风,放出全部熔体(先放铅,后放渣)。将全部熔体放净后,用黄泥封好放出口,提温进料,进行下一炉期作业。熔炼周期 6~8h。