

冶金科技

鉛鋅譯文

貴州省冶金設計研究院

一九七九年五月



由氯化硫酸铁浸出法生产铅

G. C. BRATT AND R. W. PICKERING

本文论述了一种新型的水冶法生产铅的实验室研究，该法是以基一定的氧化铅化合物在氯化硫酸铵(AAS)水溶液中的溶解度为基础的。该法主要包括五个阶段，即：对废料中的铅进行预处理使之转化为一种适宜的氧化物形态，在常温及常压下使铅化合物在(AAS)溶液中溶解；用电解法或沉澱法从溶液中回收铅；使前阶段的产物变为可销售的产品，处理溶液使其适用于再循环作业，这个新方法避免了水冶法生产铅中存在的许多困难。

火法生产铅是众所周知的，但当必须处理低品位的或复杂的废料时，它受到某些限制。对于处理这样的废料，水冶法特别有利。虽然使硫化铅转化为硫酸铅的水冶法已为人们认识许久了^[1]。但是只是在具有高的反应效率的高压氧化法提出以后，一个完整的生产铅的水冶法才成为可能。

对于象以硫酸铅形态存在的铅物料，为使硫酸铅与不希望的那些组分能够分离，曾建议采用过不同的溶剂，例如钠与钙的氯化物溶液，润湿性胺盐及亚烷基胺溶液，以及醋酸铵或醋酸溶液。

盐水的应用，曾做过半工业性试验并有大量论述^[3]。对它做过研究，盐水应用中所遇到的一些问题是：盐溶液有腐蚀性，因此要求高价的结构材料；中间产物海绵铅或氢氧化铅要

遭到氯化物污染，使其在下一步转化为能够销售的产品有困难；硫酸盐必须以石膏或硫酸钠的形式从循环系统中除去。

最近提出来的胺溶液的使用^[4]只是做过一些试验室的试验^[5]。但许多明显存在的困难是：胺类的成本及毒性；副产品石膏的产出；从稀的洗液中回收胺。

虽然硫酸铅在醋酸胺中的溶解度已被知道很长时间了^[6]。大概是由于溶剂再生的困难^[7]^[8]，似乎还没有人试图以这种溶剂或醋酸用于铅的生产。显然对于铅的生产还没有一个完全令人满意的水治法，而对于一些新方法的探求将会是有益的。

当研究从炼锌厂残渣中提取铅时，发现残渣中的铅是一种不溶于某些常规溶剂的化合物，但在高温下液氨溶液处理，可做其溶解。这样处理所获得的某些氨化溶液显示出高浓度的含铅量。以后的一些试验证明氨化硫酸胺(AAS)溶液(约含氨40%和硫酸胺210%)在周围环境条件下可溶解硫酸铅，生产出约含铅100%的溶液^[9]。此外，还证明了从这类(AAS)溶液中可以很容易地回收铅及铅化合物。

把这种新溶剂用于铅生产的方法，已作过许多研究并在此予以报导。现正在进行各种方法的经济比较作为选定某些方法做中试试验的前提。

(AAS)浸出法的主要发展之一是与处理低品位复杂Pb—Zn—Fe硫化矿相关的。不过，用AAS浸出法从其他类型的原料生产铅及铅化合物，当前还正在处在研究中。

AAS法摘要

利用某些铅化合物在AAS溶液中的溶解度生产铅的方法(略述于下及图)。

本法的几个主要阶段是：

1) 予处理: 硫化矿、精矿或冰铜经焙烧或在水溶液悬浮状态下被氧化处理, 使硫化铅转变为硫酸铅或酞式硫酸铅。假如铅是以碳酸铅形态存在, 则热分解或酸处理便是充分的予处理方法了。硅酸铅经酸处理可转化为硫酸铅。对于其中含铅是以硫酸铅形态存在的原料, 予处理就不需要了。

2) 浸出: 予处理过的废料在周围环境条件下用 AAS 溶液浸出, 使生产出含铅在 100 g/t 以上的富液及贫渣。

3) 铅的沉淀: 从富液中沉淀铅, 可采用许多种方法, 在此讨论其中的三种方法, 即:

a) 电解生产金属铅及二氧化铅;

b) 脱除游离氨以生产硫酸铅铵、一碱硫酸铅。

c) 加热过饱和浸出液, 以沉淀出如在 b) 项中所叙述的相同的物质。

4) 中间产物的处理: 所沉淀的化合物可以就此出售或在出售前使之转化为金属铅。

5) 溶液及残渣的处理: 铅沉淀后, 遗留下的 AAS 水溶液再循环到浸出阶段。由于其他的金属化合物如铜和铋溶于 AAS 溶液中, 在铅的回收阶段, 它们不沉淀。因此必需除去这类金属, 以防止在浸出系统积累。这类杂质最好作为硫化物沉淀出来。在系统中所必需控制的硫酸盐浓度, 取决于可选择的回收铅的方法。通过结晶产出可作为付产物出售的硫酸铵, 即可控制硫酸盐的浓度。

系统水溶液的部分蒸发以脱除因工厂供水或因洗涤而引入的过多的水是必需的, 本作业可与以硫酸铵形态脱除硫酸盐的作业很方便地结合起来。

从浸出作业产生的残渣必须洗涤以回收附属其上的铅及溶剂。

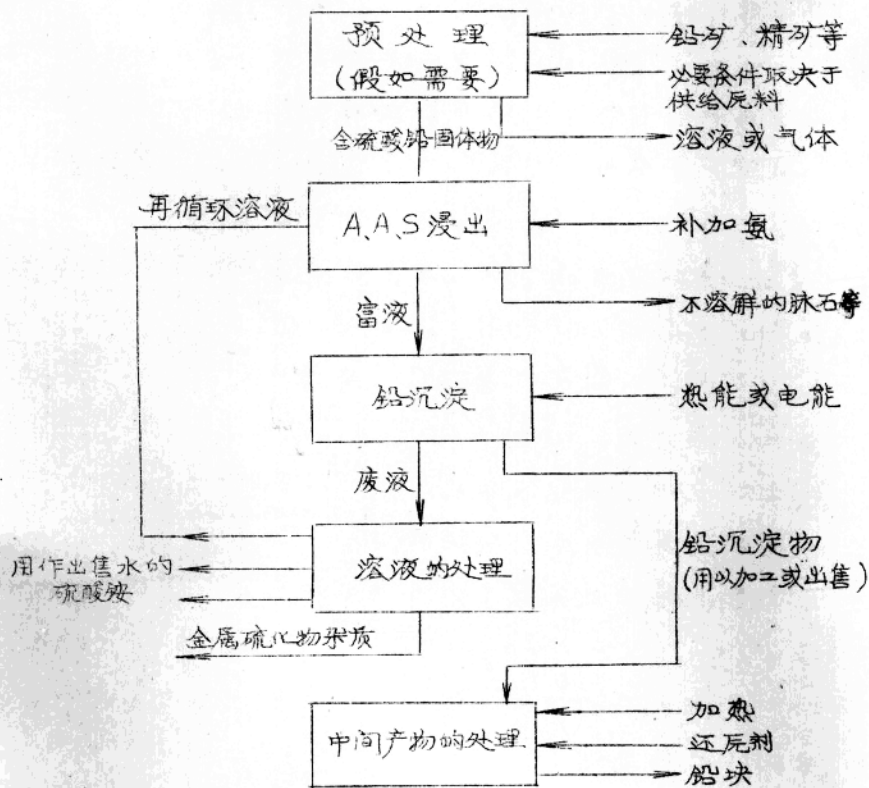


图1. 以氨化硫酸铵(AAS)浸出为基础的铅生产法的基本流程

AAS法详细叙述

1) 予处理

予处理阶段必须按原料的特殊需要予以精简，因此作一般的叙述是不可能的。现就考虑以低品位复杂的 $Pb-Zn-Fe$ 硫化精矿予以说明。优先选择的予处理法是利用溶液中的一种氧化作用，这里将要讨论的也只是这种予处理法。

在某些碱液中，铅、锌与铁硫化物的氧化作用是迅速的，而且这些硫化物被转化为硫酸盐。在氨化溶液中，将产生大量的硫酸铵副产品，另一方面硫化铅转化成为与氧化铁（来自黄

铁矿紧密结合的铅化合物，为使铅化合物能溶于AAS溶液或其他的溶剂中，用硫酸作更进一步的予处理是必需的。

在近于中性溶液中，硫化铅的氧化作用是迅速的，假如铁是以黄铁矿存在的话，则仅有很少量的氧化；而硫化锌的氧化很缓慢，不过，对于所观察的条件来说，硫化铅的完全氧化已不可避免的有一定的硫化锌同时发生氧化作用。被氧化的硫化锌的数量会导致以后加工阶段的复杂化。

在酸性介质中，铅、锌及铁的硫化物可同时被氧化，而通过温度、酸度以及氧气压力的选择，使相对的氧化程度得到一定的控制是可能的。硫化物则大量地被氧化成元素硫，它是一种具有吸引力的副产品。虽然，已经证明，铁的存在会加速硫化锌的氧化作用^{[10] [11]}。但当氧化一种混合的Pb-Zn-Fe精矿时，许多困难仍会发生。这样，在早期较酸性氧化作用阶段有一些铁溶解，而在后期的低酸度阶段，铁又以一种含有一些铅在内的黄钾矿盐化合物（盐基式硫酸铁）的形态被沉淀出来。存在于黄钾铁盐中的铅是不溶于AAS溶液的。（也不溶于其他溶剂中，如盐水或胺液之类的溶剂）。但也想出了把这种困难减小到最小程度的方法，这样在氧化阶段中，可以使用过量的酸，并容易使终液维持酸性^[12]，或把硫酸钾加到氧化阶段^[13]或者为了减少AAS不溶铅的数量，将酸性氧化的残渣用酸再浸出^[14]。

对特殊的混合硫化精矿的最好处理方法是酸性氧化的方法，并采用上述的一种办法来尽量减少铅黄钾铁盐的生成。

2) 浸出

为了从以往没有认识到的含铅AAS溶液的应用中得到启发，开始了对这种溶液性质的研究，现将此工作的现状摘要列述于下：

a) 存在 AAS 溶液中的离子团

氧化还原滴定已经指出,所有存在于 AAS 溶液中的铅都是呈二价铅的状态存在。极谱及离子交换的研究提出,铅主要是以一种 $[Pb(OH)_a(SO_4)_b]^{2-a-2b}$ 最可能有一价离子型存在,非络合的 Pb^{++} 离子无疑是存在的,但浓度低。迁移数、传导率及电积测另指出,铅及硫酸盐在溶液中是以 1:1 的比例结合的,而且可能是阳离子团。蒸汽压的测另则不能证实有如 $Pb(NH_3)_4^{++}$ 铅铵离子的存在。

在缺乏详细的资料情况下,已假定它在含铅 AAS 溶液中主要的离子团是 $[Pb(OH)SO_4]^-$ 。并用 $PbSO_4(c) + NH_4OH(aa) \rightleftharpoons NH_4[Pb(OH)SO_4](uu)$ 来表达其溶解作用。

b) 平衡溶解度

曾做过许多 $PbSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - NH_3 - H_2O$ 体系在 $25^\circ C$ 情况下的平衡研究,并概括地用图 2 及图 3 予以说明,而实际的试验数据则选列于表 1 中。

图 2 是用各种铅化合物饱和的 AAS 溶液组成的二元系描述。图中指出,为获得高的铅浓度,总铵另(即 $NH_3 + NH_4$ 以 NH_3 表示)及总硫酸盐另两者都必须有高的浓度。而且这样高的铅的浓度是可能在一个很大溶液组成范围内得到的。图 2 也指出,不论是降低总铵量或是总硫酸盐量的浓度,铅的溶解度都要降低,而这些事实,则被用来从溶液中回收铅。

在图 3 二元系区域图中说明用现阶段的研究表示的 $PbSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - NH_3 - H_2O$ 体系中各相范围的位置。这样图 3 就表明了各种不同的铅化合物可能与含铅 AAS 溶液处于平衡状态。“ β ”相似乎是一种以前未报导过的化合物,由于在设有母液的情况下它的稳定性,这种形式的化合物的准确的组成至今还未被确定下来。其组成大致为 $2.0pbO[0.8pbSO_4 \cdot 0.2(NH_4)_2SO_4] \cdot 1.2H_2O$,

且反应的平衡常数就联系起来。

真正的二碱硫酸铅同水溶液接触是不稳定的，因此“B”相的稳定性必与其氨的含量有关。

A——无铅饱和硫酸铵溶液在水中的组成；

AC——无铅饱和和硫酸铵溶液在液铵中的组成；

AB——试验研究极限以及在此之上即从含铅AAS液中出现因硫酸铵的还原极限。

DD' EE' 等等——铅在AAS溶液中溶解度常数曲线；

硫酸铅有一个极限的稳定区，因此它很容易同硫酸铵溶液反应，而得到硫酸铅铵，或同氨氧化铵作用而得到一碱硫酸铅。

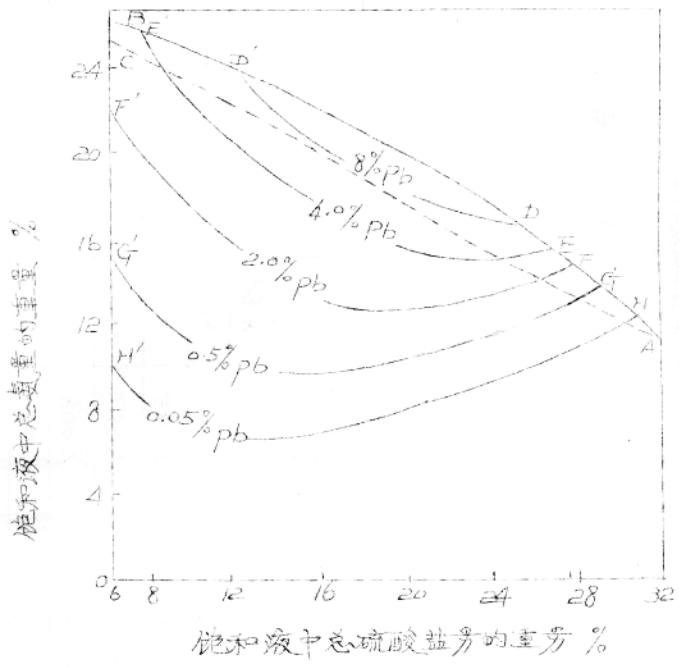


图2. 在25°C对硫酸铅在AAS溶液中的溶解度

表1. 在25°C及接近大气压下, 关于 $PbSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - NH_3 - H_2O$ 体系溶液组成与固相的平衡

开始混合物				平衡溶液					
试验序号	$PbSO_4$ g	$(NH_4)_2SO_4$ g	$0.88 ml$ 水	水 ml	比重 ρ/ml	铅量 % ^a	T/ NH_3 重量 % ^b	T/ SO_4 重量 %	固相平衡
21	65.9	54.0	271	29	1.101	6.63	21.4	14.4	β^c
22	92.2	83.6	246	54	1.156	7.35	19.5	16.9	β
23	65.9	136.4	191	109	1.175	7.13	17.1	21.8	β
30	87.9	106.1	311	—	1.066	7.33	22.4	13.4	$L_{AS}^d + AS^c$
31	87.9	147.5	324	—	1.069	7.28	20.8	14.1	$L_{AS} + AS$
40	80	100	300	—	1.060	6.76	22.0	13.8	L_{AS}
50	80	80	300	—	—	8.84	22.6	13.1	$L_{AS} + \beta$
58	80	70	250	50	—	8.60	19.5	17.8	β
62	100	100	200	100	1.195	9.26	17.4	22.8	$L_{AS} + \beta$
15	4.0	40	62	238	1.047	0.04	7.8	8.7	Mono ^f
16	40	—	50	250	1.008	0.02	4.4	3.1	Tri ^g
17	13.2	35.5	121	179	1.029	0.51	12.3	8.7	Tri
89	50	—	6	294	—	0.00	0.6	1.9	Mono + $PbSO_4$

a 重量% = g/100g 的饱和溶液

b T/ NH_3 = $NH_3 + NH_4$ 以 NH_3 表示

c β = $2.0 \rho_{60} [0.8 PbSO_4 \cdot 0.2 (NH_4)_2 SO_4] \cdot 1.2 H_2O$

d L_{AS} = $PbSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4$

e $AS = (NH_4)_2 SO_4$

f Mono = $PbO \cdot PbSO_4$

g Tri = $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$

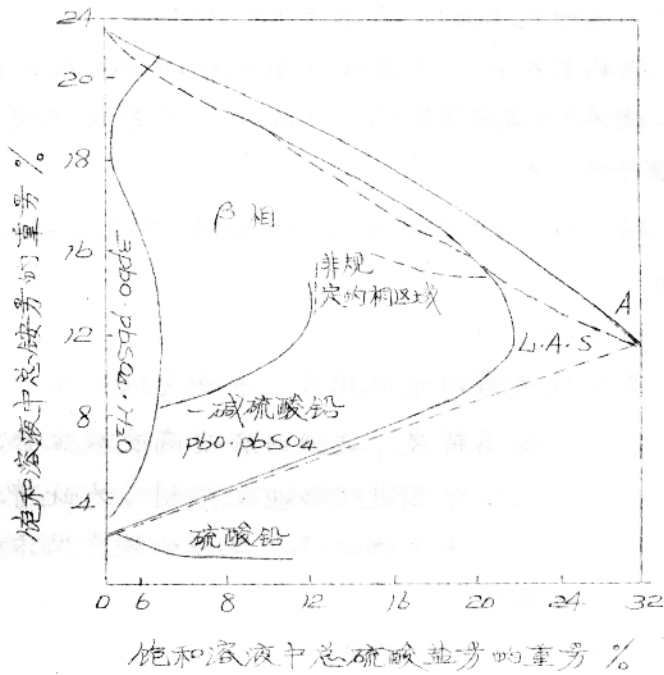


图 3.

A —— 无铅脍和硫酸铵溶液在水中的组成

AD —— 无铅非脍和硫酸铵溶液在水中的组成

AC —— 无铅脍和硫酸铵溶液氨中的组成

AB —— 试验研究的极限以及在此之上时即从含铅 AAS 溶液出现固相硫酸脍的近似边界线，AE —— 硫酸脍 —— 硫酸铅铵区域。

c) 可溶解於 AAS 溶液的化合物

用 AAS 溶液浸出下面的一些化合物可生成一种含铅的溶液，硫酸脍、硫酸铅脍、一碱性的、二碱性的以及三碱性的硫酸脍、氧化脍及一些水溶性铅化合物。诸如碳酸盐、氧化物、硫化物及硅酸盐一类的铅化合物实质上是不溶的。

其他元素的若干化合物亦将溶于AAS溶液中。因此简单的铜、镉、锌及银的氧化物（硫酸盐及氧化物而不是硫化物或亚酸盐之类）是被AAS溶液溶解的。并且可以用置换沉淀法或用硫化氢沉淀法予以回收。

铁、铜、锰、铈、铟或铋的化合物在AAS溶液中的溶解度是不足轻重的。

d) 浸出动力学

为使氨的蒸发损失减到最低限度，并避免使用压力容器，同时还要获得很大的铅溶解度，这需要对那些高硫酸盐含量和中等总氨含量的富液组成范围进行合理的限制。为此曾进行了大量的浸出研究工作，所使用的组分及近似的数字记录如下：

170克硫酸铵

200毫升 0.88的液氨

190毫升水

52克硫酸铅或足量的含同等量铅的残渣等物。

假若被浸出的物料含有铅化合物而不是含的硫酸铅，那末对硫酸铵及氨含量作一些调整（加入相同的总铵量及总硫酸盐量）是需要的。上面所列的硫酸铵的数字是不可能溶于该数字的氨及水的，但当硫酸铅溶解时，却能溶解。

在周围环境条件下，纯铅化合物及过程残渣中硫酸铅在浸出过程中的行为，用图4予以说明，由图表明，约在五分钟内便可达到高铅浓度。

在 0°C 至 45°C 的范围内，溶液的组成在一定限度范围内，浸出速度几乎与温度无关。为了从过程残渣中获得好的铅提取率，必须采取有效的搅拌，每1000加仑溶液用1到2马力的功率就够了。

图4表明，一磅硫酸铅的浸出使溶液含铅40g/e，而从平

行数据来看，对于一碱硫酸铅来说，似乎是被饱和了。当浸出其他的铅化合物时，用相同的溶液组成（即：正如浸出一碱硫酸铅所得的结果一样，它具有相同的总碱及总硫酸盐浓度），可能获得含铅 $60 \sim 70 \text{ g/e}$ 的溶液。因此，由浸出铅化合物所得的溶液与浸出一碱硫酸铅所得的溶液不同，对于一碱硫酸铅来说，它们是属于过饱和状态的溶液。然而，这些过饱和溶液至少在24小时内是稳定的，这就具有充分的理由使溶液与固体的分离。富液的过饱和程度及其稳定性又按要求用调整浸出液成分来变动。

富液中所达到的含铅浓度，实际上主要由所处理的物料含铅量所决定，它决定着所用矿浆的浓度，使用矿浆浓度达到 600 g/e 是没有困难的。

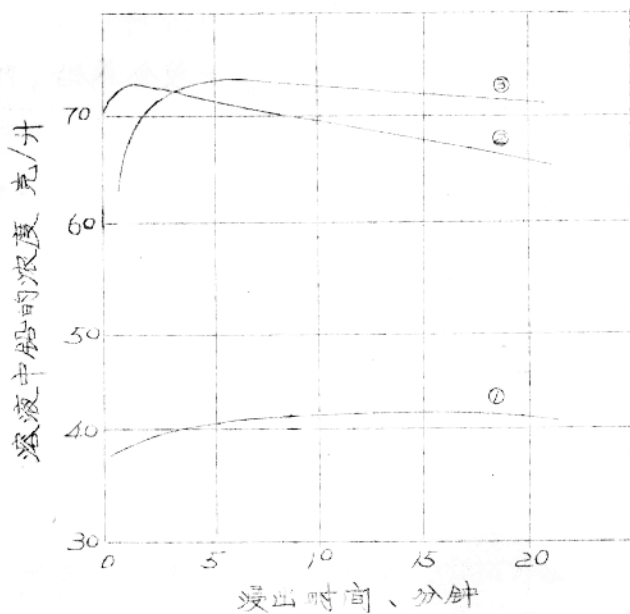


图4. 在周围环境下铅化合物在1AS溶液中的溶解速度

曲线序号	化合物	铅的浓度 g/c.c. 溶液
1	一碱硫酸铅	42.5
2	酸性氧化残渣	22.2
3	硫酸铅	71.5

e) 铅的提取

因为 AAS 溶液不溶解氧化铅或铅黄钾铁盐，在浸出中铅的提取是由于处理阶段的效率可决定的。硫酸铅的提取几乎达到完全，但在以后的洗涤作业中，由于稀释的作用，可能有微量的 ($< 1\%$) 沉淀发生。

3. 铅的沉淀

铅可用各种工艺从 AAS 溶液中沉淀出来。现将其中若干工艺讨论如下。

a) 电解法

电解含铅的 AAS 溶液，在阴极上可生成金属铅，阳极上可生成二氧化铅。

在电流效率 $\geq 95\%$ 的情况下^[15]，生产出的金属铅是一种粉状而易碎的粗糙的沉淀物，或成一种平滑并具有展性易于剥取的薄片，对于工业上的要求，片状沉积物显然最有用处，而这样的沉积物使用旋转阴极并添加阳离子聚丙烯酰胺是可以获得的。旋转阴极速度由所使用的阴极电流密度来决定。不用有机物添加剂而用滚轮连续压缩粗糙的沉积物也能获得类似质量的电积物。

经过条件的选择，对于沉积二氧化铅来说，几乎可以得到任何所需的电流效率^[15]。似乎可以先采用高电流效率生产二氧化铅，然后再把二氧化铅还原成金属铅。为达到约 95% 的阳极电流效率，可使用软钢阳极，在 10-40 安培/平方呎， 48°C 。

的电解温度，及70-100%的铅浓度下操作。

电解总效应可用方程式表示：



因此必须从系统中脱除与生成铅量相当的硫酸盐，例如，结晶的硫酸铵。

来自小型试验的若干典型数据列于表2。

表2. 电介含铅 A4S 溶液的典型数据

本结果来自含铅溶液连续供给的小型电介槽，电解液是由纯铅化合物配制的，并仔细地使它含 Cu 0.28g/e, Zn 0.5g/e。阴极是一个铝制圆盘，绕一水平轴转动，并几乎沿轴上下都浸没在电解液中，故铝阳极则完全被浸没在电解液中并放在阴极的下面。阳极沉积物用隋轮以 1lb/mch 长度的重力连续地脱压。

操作条件

溶液成分：供给溶液 57.4g/e Pb 电解液 29g/e Pb

电流密度：阳极 108 A/ft² 阴极 108 A/ft²

电解液温度：48°C

有机添加剂：无

阴极表面速度：1.7 呎/秒

结果

电流效率：阳极 96% 阴极 95%

电极电位：阴极 0.6V 阳极 0.76V

总槽电压：1.90V

电能：0.116度/eh 总铅量^{*}

* 总铅量 = 阴极铅 + 在阳极所产生的 PbO₂ 中的 Pb.

b) 蒸汽蒸馏

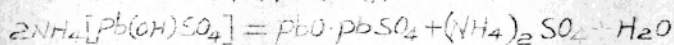
从AAS溶液中减低游离氨的含量(例如用蒸汽蒸馏法^[16]),可沉淀铅,假如不容许杂质在溶液中有过多的积累,在沉淀的固体物中唯一出现的杂质是由母液的附着物所致,因此可通过以后的洗涤予以控制。

控制浸出液中的硫酸盐浓度能获得所选择的固体产物^[16]。正如由表3所说明的,事实上纯的硫酸铅或一碱硫酸盐或这两种化合物的混合体都可能被产出。

在蒸汽蒸馏作业中所发生的反应可表述为:



其中氨是从溶液中释放出来的。



其中从络合物中释放出来的氨是以硫酸盐的形式被束缚着的。

表3 用蒸汽蒸馏“ AAS 溶液沉淀铅

Pb	供给液的组成 g/e		终液含铅量 g/e	脱除游离氨 ^a %	固体产物	
	T/NH ₃	T/SO ₄			% Mono ^c	% LAS ^d
131	224	247	0.18	99	22	78
76	224	156	0.21	97.9	91	9
71	255	132	0.08	98.5	80	20
66	203	171	0.05	97.9	48	52
51	190	219	0.01	100	23	77
59	194	199	0.21	93	18	82
56	174	259	0.21	100	5	95
38	184	239	0.06	100	11	89

a. 在100°C时每批蒸汽蒸馏,每100ml供液,使用25g蒸汽。

b. “游离” NH₃ = 未与硫酸盐结合的氨

c. Mono = 一碱硫酸盐

d. LAS = 硫酸铅铵

如被沉淀出的是硫酸铅铵，向系统中脱除的硫酸盐比在溶解硫酸铅时加进去的还多的话，则这种硫酸盐（及氨）的返回法是必需的。如果沉淀出来的是一碱硫酸盐，那末硫酸盐的脱除量不够，则通过单独的作业来脱除过多的硫酸盐是必需的。然而，通过溶液组成的选择，可以获得两种化合物的等克分子混合物，而单独脱除硫酸盐或返回作业就不需要了。氨则仍需被返回或被保存于溶液中。

(C) 溶液的稳定作用

假如用于浸出的溶液的成分被选择得适当的活，在浸出温度下，可产出含铅超过平衡溶解度约30%的溶液，这种过饱和溶液在25°C时是相当稳定的，但是，若在有晶种存在的情况下，将其加热到45°C以上时，约有半数的铅成硫酸铅铵、一碱硫酸铅或此二种化合物的混合体包含于溶液的沉淀物中。^[16]

稳定作业与蒸汽蒸馏是大不相同的，它无需氨的脱除，从而避免了氨的再循环，同时需要的热量较少。只要有1%晶种似乎就会有效了。为获得相当迅速而完全的铅沉淀所必需的温度，取决于浸出作业中能够达到哪不稳定度或过饱和度。对于浸出纯铅化合物所产出的溶液来说，为在一小时能获得约50%铅沉淀所要求的温度约为45°C，而对于采用过程残渣浸出所产出的溶液，则要60°C，由各种浸出液获得的典型产物用表4的数据予以说明。

表4 用热的过饱和AAS溶液(稳定溶液)沉淀铅

溶液的来汽	浸出液组成 g/e			稳定温度 °C	终液组成 g/e			固定产物	铅沉淀率 %
	Pb	T/NH ₃	T/SO ₄		Pb	T/NH ₃	T/SO ₄		
纯PbSO ₄ 的浸出	85.2	181	310	50	30.4	174	291	LAS ^a	64
"	80	172	306	60	23.6	164	294	LAS + ^b Monc	57
酸性氧化残渣的浸出	70.8	174	311	60	19.3	172	291	LAS + ^b Monc	61
"	55.6	168	331	60	17.2	160	302	LAS	71

a LAS = 硫酸铅铵

b Mono = 一碱硫酸铅

d) 铅沉淀的其他方法

对于从AAS浸出液中沉淀铅化合物和若干其他工艺曾被研究过，这些工艺包括：

在强制压力下气态氨的应用；

添加过氧固态硫酸铵；

用水稀释；

离子交换树脂的应用；

用各种金属及氢进行置换；

用二氧化碳及硫化氢沉淀；

用硫酸中和。

作为一个完整的方法考虑时，所有这些工艺中，没有一个显得如上面所述的那些工艺有希望。

4) 中间产物的处理：

来自前阶段的产物可以就这样被出售，或者象下面所论述的那样转变成为金属铅。

a) 铅及二氧化铅

铅片容易从用于试验室试验的旋转圆筒阴极被剥离下来，而在工业规模上，则在机械剥离之后即进行熔炼被引起了重视。

二氧化铅只是轻微地附着在阳极上而能被机械地刮脱，刮出后呈泥浆状。在干燥前为脱除所附着的电解液，过滤和洗涤是必需的。在小型试验中，二氧化铅配以重约6-7%的细炭粉置于600°C下的茂福电炉中，是容易并迅速地被还原成金属铅的。

b) 硫酸铅铵

硫酸铅铵被加热按照方程式分解：