

高银型方铅矿矿浆电解工艺条件研究^①

陈 凌, 杨显万, 司云森

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要 研究了 $[Cl^-]$, $[Fe]_T$, pH 值及温度等因素对高银型方铅矿矿浆电解的槽电压、铅浸出率、阴极电流效率的影响, 确定高银型方铅矿矿浆电解的合适工艺条件为: $[Cl^-]$ 230 g/L, $[Fe]_T$ 15 g/L, pH1, 温度 70℃. 采用以上条件, 在 150 A/m² 的阴极电流密度和 15 l 的液固比下, 电解 6 个小时阴极可得含铅 91.18% 的铅粉, 同时方铅矿中铅的浸出率达 96.88%, 银的浸出率达 70.88%, 阴极电流效率为 75.68%.

关键词: 矿浆电解; 方铅矿; 工艺条件

中图分类号: TF111.52 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2002)01-038-04

0 引言

传统铅冶炼一直是以火法为主. 火法炼铅的缺点是对环境的污染严重, 铅对操作人员的毒害不容忽视, SO₂ 对环境的污染也难以避免^[1]. 20 世纪 70 年代以来, 世界上许多国家对环境要求日益严格, 例如 1978 年 9 月美国环保局颁发了关于铅的环境空气质量标准, 将容许浓度规定为 150 μg/m³, 较工业上公认的 500 μg/m³ 标准远为严格^[2]. 特别是我国目前处理硫化铅主要采用的烧结锅或烧结机烧结, 使 SO₂ 烟气全部排空, 是严重的污染源. 国家已明令取缔.

矿浆电解是将浸出、部分溶液净化和电积等过程结合在一个装置中进行, 向这个装置加入磨细了的矿石或精矿, 直接从这个装置中产出金属. 它具有流程短、能耗低、金属分离效率高、生态环境好的特点^[3~4]. 从一些已实现产业化的成功例子如湖南柿竹园辉铋矿提铋及云南元阳金精矿矿浆电解预处理等可看出, 矿浆电解有可能克服火法炼铅的这些缺点^[5~8], 原料中的硫直接转化为元素硫, 既避免了 SO₂ 污染大气又省却了储藏、运输硫酸的麻烦, 同时在阴极上得到铅粉.

本文主要对高银型方铅矿矿浆电解的工艺条件进行研究.

1 实验

(1) 试验所用的矿样为云南蒙自白硫厂方铅矿精矿, 其化学成分如表 1:

表 1 白硫厂方铅矿精矿化学成分

元素	Pb	Cu	Fe	Zn	Sb	S	Ag(g/t)	Au(g/t)
质量分数/%	49.49	0.32	11.40	5.77	1.83	21.23	2126.6	< 0.7

其余为脉石. 精矿中的铅主要以方铅矿的形态存在(占 93.69%).

(2) 试验装置. 试验在特制电解槽中进行, 与一般电解槽的区别为渗滤性隔膜把阳极与阴极间分开. 阳极由石墨制作, 阴极由纯铅片制作, 二者均在一面留出 8 cm × 8 cm, 其余部分被环氧树脂包覆. 矿浆由含 Cl⁻ 的水溶液与精矿组成, 置于阳极间内, 并搅拌使矿粒呈悬浮状. 在阳极间发生金属矿物的浸出, 金属离子透过隔膜进入阴极间并在阴极上还原析出.

搅拌采用 JJ-1 电动搅拌器, 温度用 HH-2 型恒温水浴缸控制(±1℃), 稳压直流电源由 WYJ-15

① 收稿日期: 2001-05-15;

第一作者简介: 陈 凌, 男, 1978 年生, 硕士; 主要研究方向: 湿法冶金.

型整流器供给, 槽电压值由 GD-168 型万用表的伏特档读取。

(3) 考察指标. 通过槽电压、铅浸出率及阴极电流效率三方面确定方铅矿矿浆电解的合适工艺条件。

2 结果与讨论

2.1 矿浆液中氯根浓度 $[Cl^-]$ 的影响

氯根由 $CaCl_2$ 引入, 相较 $NaCl$ 而言相同重量 $CaCl_2$ 中的氯占更大的份额, 且其溶解度比 $NaCl$ 大得多, 这样可以得到含更高 $[Cl^-]$ 的矿浆液。

矿浆液中氯根浓度对方铅矿矿浆电解各项指标的影响如表 2 及图 1 所示。

表 2 不同 $[Cl^-]$ 下方铅矿矿浆电解的浸出率及阴极电流效率

$[Cl^-]/g \cdot L^{-1}$	100	200	230	260	300
方铅矿浸出率/ %	43.22	51.39	56.36	56.93	57.16
阴极电流效率/ %	35.51	43.22	45.12	46.23	45.99

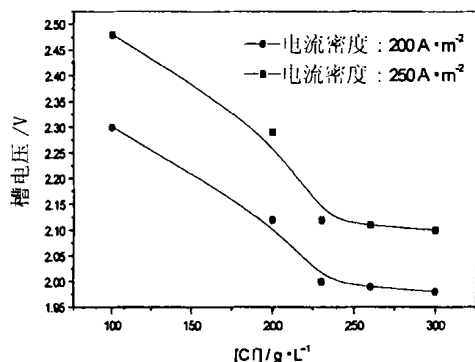


图 1 $[Cl^-]$ 对方铅矿矿浆电解槽电压的影响
其他条件

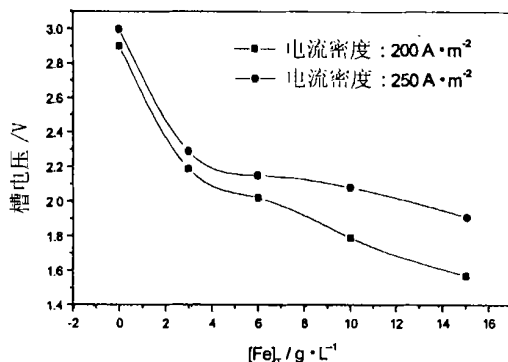


图 2 $[Fe]_T$ 对方铅矿矿浆电解槽电压的影响
其他条件

矿浆液 $[Cl^-]$ 在 $200 g/L$ 以下时, 槽电压较高. $[Cl^-]$ 增高, 槽电压随之降低. 但当矿浆液 $[Cl^-]$ 超过 $200 g/L$ 以后, 随着 $[Cl^-]$ 增高, 槽电压降低不多. 反映在图 1 上为超过 $200 g/L$ 这一点, 曲线斜率趋于平缓. 而且从表 2 可知, 无论是铅浸出率还是阴极电流效率, $[Cl^-]$ 为 $230 g/L$, $260 g/L$, $300 g/L$ 三种情况下都差距不大. 从经济上考虑, 选择 $[Cl^-]$ $230 g/L$ 为宜。

2.2 矿浆液中 $[Fe]_T$ 的影响

矿浆中 $[Fe]_T$ 对方铅矿矿浆电解各项指标的影响如表 3 及图 2 所示。

表 3 不同矿浆 $[Fe]_T$ 下矿浆电解的浸出率及阴极电流效率

$[Fe]_T/g \cdot L^{-1}$	0	3	6	10	15
方铅矿浸出率/ %	23.64	36.28	56.30	74.32	97.36
阴极电流效率/ %	7.5	36.28	45.12	63.26	70.35

可见, 矿浆液中 $[Fe]_T$ 对矿浆电解的槽电压、铅浸出率以及阴极电流效率的影响较大。

文献[4]通过研究矿浆电解时的浸出机理, 从 5 个不同的角度指出: 矿浆电解时硫化矿浸出的主要途径不是阳极氧化, 而是非电极过程. 非电极过程包含化学溶解与化学氧化两个方面. 化学氧化主要是靠 $Fe(III)$ 氧化矿粒, 可以直接将硫化物按下式氧化浸出:



同时 $Fe(II)$ 又可在阳极上氧化再生为 $Fe(III)$, 从而起传输电子的作用。

另一方面, 化学溶解产生的 H_2S , 由于在矿浆电解的条件下溶液中的 $Fe(II)$ 能不断在阳极上氧化为 Fe

(II), 使矿浆液中的 Fe(III) 保持较高的水平, 硫化物溶解产生的 H₂S 能被迅速氧化成元素硫:



使得矿浆液中 H₂S 浓度很低, 从而提高硫化物的溶解度, 促进硫化物化学溶解。

以上两方面正是矿浆电解比单纯的化学溶解或化学溶解加化学氧化能达更高的浸出率的原因, 铁在其中的作用不言而喻. 通过比较, 确定 [Fe]_T = 15 g/L 为最佳值.

2.3 矿浆 pH 值

矿浆 pH 值对方铅矿矿浆电解各项指标的影响如表 4 及图 3 所示.

表 4 不同矿浆液 pH 值对方铅矿矿浆电解的浸出率及阴极电流效率

pH	< 0.5	1	2~ 3
方铅矿浸出率 / %	97.66	97.36	93.77
阴极电流效率 / %	63.26	70.35	66.82

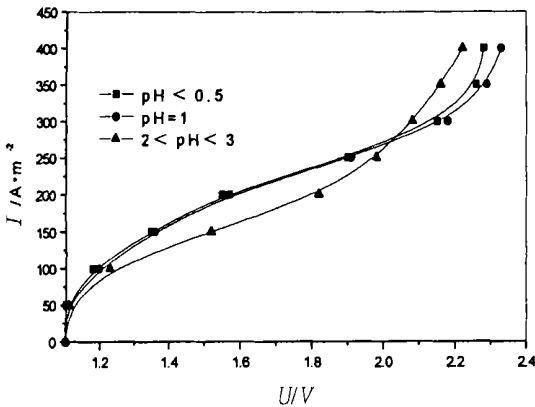


图 3 不同 pH 值的 U- I 曲线
其他条件

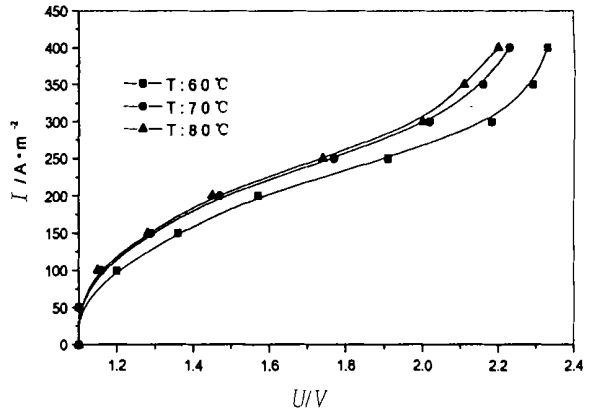


图 4 不同温度的 U- I 曲线
其他条件

图 3 上可见, pH < 0.5 和 pH = 1 的两根 U- I 曲线基本重合, 而且从表 4 可看出, 两种条件下的铅浸出率差不多, 但 pH < 0.5 时矿浆电解的阴极电流效率比 pH = 1 时要低得多. 这说明, 高的 HCl 浓度不仅没有必要而且会使阴极上 H₂ 的析出强化, 从而降低金属在阴极沉积的电流效率, 结果增大矿浆电解的能耗.

但是酸度过低也不行, 采用的 pH 值和电解液的金属离子水解 pH 值有关. 电解液的酸度起码必须保证避免水解的发生. 所以选择 pH 1.0 为宜.

2.4 温度

温度对方铅矿矿浆电解各项指标的影响如表 5 及图 4 所示.

由图 5 和表 4 可见, 矿浆电解温度越高, 其槽电压越低, 方铅矿浸出率也越高. 电解温度为 70 °C 时方铅矿浸出率略高于电解温度为 60 °C 时的, 但其阴极电流效率却大大高于 60 °C 的. 这说明高的电解温度不仅有利于降低槽电压、提高方铅矿浸出率, 还有利于提高阴极电流效率. 另一方面, 电解温度为 80 °C 时方铅矿的浸出率高于电解温度为 60 °C 和 70 °C 的, 但其阴极电流效率反而较低, 这可能是由于高温下阴极铅粉返溶. 而且, 过高温不仅增加了能耗而且使电解液大量蒸发, 恶化生产条件, 加大实际操作难度. 70 °C 就比较合适.

表 5 温度对方铅矿矿浆电解的浸出率及阴极电流效率的影响

温度 / °C	60	70	80
方铅矿浸出率 / %	97.36	97.92	98.88
阴极电流效率 / %	70.35	75.35	66.82

至此, 确定矿浆电解四个工艺条件的合适水平分别为: [Cl⁻] 230 g/L, [Fe]_T 15 g/L, pH 1, 温度 70 °C. 在此条件下, 采用 150 A/m² 的阴极电流密度和 15: 1 的液固比, 电解 6 个小时, 又进行了多次重现性实验. 平均结果为: 铅浸出率 96.88%; 银浸出率 70.88%; 阴极电流效率 75.68%; 阴极铅粉含 Pb 91.18%.

3 结论

通过对高银型方铅矿矿浆电解的槽电压、铅浸出率、阴极电流效率等三个指标的考察, 同时结合生产实际, 综合确定高银型方铅矿矿浆电解的合适条件为: $[Cl^-]$ 230 g/L, $[Fe]_T$ 15 g/L, pH 1, 温度 70 °C。采用以上条件, 在 $150 A/m^2$ 的阴极电流密度和 15: 1 的液固比下, 矿浆电解 6 个小时阴极可得含铅 91. 18% 的铅粉, 同时方铅矿中铅的浸出率达 96. 88%, 银的浸出率达 70. 88%, 阴极电流效率为 75. 68%。

参考文献:

- [1] 邱定蕃. 矿浆电解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 136.
- [2] 赵天从. 无污染有色冶金[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 78
- [3] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 460~ 462.
- [4] 杨显万, 张英杰. 矿浆电解原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 7~ 8.
- [5] 王成彦, 邱定蕃, 张寅生, 江培海. 矿浆电解处理辉铋矿的研究[J]. 有色金属, 1995. 2: 50.
- [6] 张寅生, 江培海. 矿浆电解法处理复杂铅精矿工艺[J]. 重有色金属, 1991, 5: 11
- [7] Zhang Yingjie, Yang Xianwan et al. Leaching mechanism of sulfide ores in slurry electrolysis[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China. 2000. 10: 105.
- [8] 张英杰, 杨显万等. 方铅矿矿浆电解热力学[J]. 有色金属, 1998. 50(3): 71~ 75.

Research on the Technological Condition in the Slurry Electrolysis of High- silver Galena Concentrate

CHEN Ling, YANG Xian- wan, SHI Yun- shen

(Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Effects of various technological conditions such as $[Cl^-]$, $[Fe]_T$, pH value and temperature on the cell voltage, lead leaching rate and the cathodic current efficiency of the Slurry Electrolysis of high- silver galena concentrate were studied. And the suitable condition was determined as: $[Cl^-]$ 230 g/L, $[Fe]_T$ 15 g/L, pH 1, temperature 70 °C. Under such condition, adopting the cathodic current density of $150 A/m^2$ and the liquid- solid ratio of 15: 1, lead powder with a purity degree of 91. 18% was got after six hours of electrolysis time. At the same time, leaching rate of lead, leaching rate of silver and cathodic current efficiency amounted to 96. 88%, 70. 88% and 75. 68% respectively.

Key words: Slurry Electrolysis; galena; technological condition