



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106048654 B

(45)授权公告日 2018.12.14

(21)申请号 201610567693.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.07.19

C25C 1/18(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 方胜凡

申请公布号 CN 106048654 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(73)专利权人 云南祥云飞龙再生科技股份有限公司

地址 672100 云南省大理白族自治州祥云县祥城镇清红路西侧

(72)发明人 舒毓璋 杨龙 刘荣祥 缪乾帮 赵福瑞 田喜林 赵国良

(74)专利代理机构 昆明合众智信知识产权事务所 53113

代理人 张玺

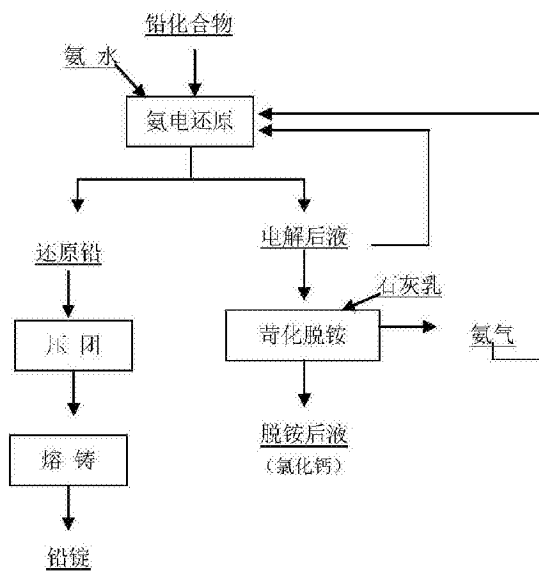
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种氯化铵氨电还原制取铅工艺

(57)摘要

本发明属于湿法冶金工艺技术,涉及一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,具体为一种使用氯化铵水溶液为电解质,以铅化合物为原料,用钛做阳极,用不锈钢或铅做阴极,在电解槽内施加直流电场,铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅,氨在阳极被氧化成氮气逸出,同时生成H+离子,化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液生成硫酸铵、氯化铵,铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅同时释放出OH-与阳极生成的H+离子结合生成水。其中铅化合物包括硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅、氯化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等物料。本工艺与现有的电解工艺、电积工艺不同,电解液中不含铅铅化合物在阴极直接还原为金属铅。



1. 一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述工艺使用氯化铵水溶液为电解质,以铅化合物为原料,用钛做阳极,用不锈钢或铅做阴极,在电解槽内施加直流电场,铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅,氨在阳极被氧化成氮气逸出,同时生成 H^+ 离子,化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液与加入的氨水生成硫酸铵、氯化铵,铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅,同时释放出 OH^- 与阳极生成的氢离子结合生成水。

2. 如权利要求1所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是,所述工艺包括以下步骤:

(1) 装料:将铅物料装在阴极框架上;

(2) 配制电解液:调配电解质的浓度;

(3) 还原:在电解槽内施加直流电场,铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅,在铅还原过程中阳极产生 H^+ 离子,使溶液pH值下降,加氨水控制pH;

(4) 出槽:还原结束,将阴极提起,取出还原铅;

(5) 压团:将还原铅压团脱去铅中水分;

(6) 熔铸铸锭:将铅团熔铸铸锭成产品;

(7) 电解废液苛化:将电解废液用石灰乳苛化脱铵,得到氨气返回电解,铅化合物在阴极放出的硫酸根以硫酸钙形式进入苛化渣带走,铅化合物中的氯离子以氯化钙形式回收利用。

3. 如权利要求2所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物。

4. 如权利要求2所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述电解质为氯化铵溶液。

5. 如权利要求1或2所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述阳极为钛网,阴极包括不锈钢板或铅板。

6. 如权利要求5所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述的钛网为涂有铌钽涂层的钛网。

7. 如权利要求4所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述氯化铵浓度为 $0.5-4\text{mol/L}$ 。

8. 如权利要求2所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述的步骤(3)中的还原电压 $2.0-2.7\text{v}$,电流密度 $100-500\text{A/m}^2$,用氨水控制pH $6-9$ 。

9. 如权利要求4所述的一种氯化铵氨电还原制取铅工艺,其特征是:所述的步骤(7)中的电解废液包括氯化铵溶液。

一种氯化铵氨电还原制取铅工艺

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金工艺技术,具体涉及一种氯化铵氨电还原制取铅工艺。

背景技术

[0002] 目前铅的用途80%以上用于铅酸蓄电池,随着汽车的普及,新能源产业的发展,铅酸蓄电池的用量越来越大,报废的铅酸蓄电池也越来越多,如何既简单经济又科学环保的处理废旧蓄电池,冶金科研人员和环保工作者进行了大量研究,特别是面对目前日益严苛的环保要求,铅的湿法冶炼势在必行。废旧蓄电池的拆解技术已有飞跃的发展,蓄电池的破碎、拆解都实现了大规模现代化生产,其中的塑料盒、导电板栅材料得到有效的回收利用,但蓄电池的膏泥处理铅仍然沿用火法熔炼进行处理。铅膏泥中的铅主要有 $PbSO_4$ 、 PbO_2 、 PbO 和少量金属铅,其它还有制造蓄电池时需添加物如硫酸钡、炭核和有机添加剂,火法处理时必然产生铅烟尘、二氧化硫、二噁英等有害物质对环境产生严重污染。铅膏泥的绿色环保处理仍然是急待研究解决的课题。

[0003] 为此,人们进行了大量的研究,试图用环保经济的湿法冶金方法,取代火法处理方法。但由于膏泥的物相组成复杂,目前无一种湿法处理方法在经济、成本、能源消耗和环境保护方面与火法相竞争,因此,铅膏泥处理仍然用火法熔炼工艺。有的在火法熔炼前采用碳铵或钠碱脱硫,再进行火法还原熔炼。

[0004] 人们对铅膏泥的湿法处理进行了大量的研究,主要有三种途径,第一种途径是固相还原法,该方法以中科院原化工冶金研究所陆克源等研究固相电解为代表,其特征是在 $NaOH$ 溶液中进行电解,首先将膏泥用 $NaOH$ (电解残液)转化,将 $PbSO_4$ 转化为 $Pb(OH)_2$ 和硫酸钠,转化后经脱水,再把转化后的铅泥涂在特制的阴极板上, PbO_2 、 $Pb(OH)_2$ 、 PbO 在阴极被还原成金属铅,阳极析出 O_2 ,含硫酸钠的溶液经处理后排放。第二种途径是电积法,主要特征是将铅溶解为可溶的铅盐溶液,在电解槽中通以直流电,溶液中的铅在阴极析出,阳极析出氧气和 PbO_2 ,采用的电解质溶液有硅氟酸、硼氟酸、氢氧化钠溶液、高氯酸溶液等。第三种途径是将铅膏泥制成铅的化合物,如氧化铅、氯化铅等。

[0005] 以上多种湿法处理废铅蓄电池膏泥的方法,在经济上都不可能与当前的火法熔炼工艺相竞争,所以目前国内外对铅膏泥的处理仍然采用火法熔炼。

[0006] 另外,湿法炼锌原料和锌二次资源中含有铅,这些铅最终都以硫酸铅的形态留存在锌浸出渣中。目前,这类物料都采用火法熔炼回收其中的铅,不仅能耗高,冶炼过程中产生的铅烟尘、二氧化硫、二噁英等有害物质对环境产生严重污染。

发明内容

[0007] 本发明属于湿法冶金工艺技术,涉及在氯化铵水溶液中将铅化合物还原为金属铅的工艺。具体为一种使用氯化铵水溶液为电解液,以铅化合物为原料,用钛作阳极,用不锈钢或铅作阴极,在电解槽内施加直流电场,铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅,氨在阳极被氧化成氮气逸出,同时生成 H^+ 离子,化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液与加入的氨水

生成硫酸铵、氯化铵，铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅，同时释放出OH⁻与阳极生成的氢离子结合生成水。其中铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等物料。本工艺与现有的电解工艺、电积工艺不同，电解液中不含铅，铅化合物在阴极直接还原为金属铅。

[0008] 作为优选的技术方案，所述工艺包括以下步骤：

[0009] (1) 装料：将铅物料装在阴极框架上；

[0010] (2) 配制电解液：调配电解质的浓度；

[0011] (3) 还原：在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅，在铅还原过程中阳极产生H⁺离子，使溶液PH值下降，加氨水控制PH值；

[0012] (4) 出槽：还原结束，将阴极提起，取出还原铅；

[0013] (5) 压团：将还原铅压团脱去铅中水分；

[0014] (6) 熔铸铸锭：将铅团熔铸铸锭成产品；

[0015] (7) 电解废液苛化：将电解废液用石灰乳苛化脱铵，得到氨气返回电解，铅化合物中的硫酸根以硫酸钙形态进入石灰苛化渣带走，铅化合物中氯以氯化钙形态回收利用。

[0016] 作为优选的技术方案，所述物料包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物，如废旧铅蓄电池膏泥，所述废旧铅蓄电池膏泥为金属铅、一氧化铅、二氧化铅、硫酸铅的混合物。

[0017] 作为优选的技术方案，所述电解质为氯化铵。

[0018] 作为优选的技术方案，所述阳极板包括钛网，阴极板包括不锈钢板或铅板。

[0019] 作为优选的技术方案，所述的钛网为涂有钛钎涂层的钛网。

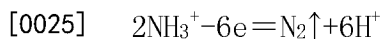
[0020] 作为优选的技术方案，所述氯化铵浓度为0.5-4mol/L。

[0021] 作为优选的技术方案，所述的步骤(3)中的还原电压2.0-2.7v，电流密度100-500A/m²，用加氨水控制PH 6-9。

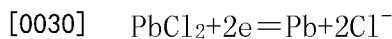
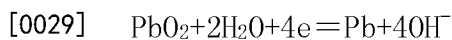
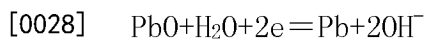
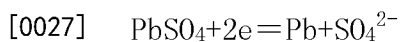
[0022] 作为优选的技术方案，所述的步骤(7)中的还原后的的溶液包括氯化铵溶液。

[0023] 其中，还原化学反应式：

[0024] 阳极反应：



[0026] 阴极主要反应：



[0031] 本发明优点：

[0032] 1. 采用全湿法工艺，生产过程无火法熔炼的铅尘、铅烟气、二氧化硫烟气、二噁英等有害气体产生，还原过程中没有氯气产生只有氮气，对环境比较友好，无环境污染问题。

[0033] 2. 采用固体直接还原，不需要脱硫、转化等工序，缩短工艺流程，大幅降低投资和生产成本。

[0034] 3. 氨电还原过程中不需要添加剂。

[0035] 4. 铵电还原整个过程在常温下进行，能源消耗低，操作环境好。

- [0036] 5. 铵电还原整个过程溶液PH值呈中性或弱碱性,对设备腐蚀小。
- [0037] 6. 电解液中不含铅,电解废液容易处理。
- [0038] 7. 采用铵电固体直接还原,还原电压低,电流密度大,阳极电流密度可达 $400\text{A}/\text{m}^2$,电能消耗低,原料为二价铅(氯化铅、硫酸铅、氧化铅)吨铅电耗在520-650度,原料为铅酸蓄电池膏泥吨铅电耗在800-1100度。
- [0039] 8. 铅回收率高达99%以上,可进行规模化生产应用。

附图说明

[0040] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需使用的附图作简单的介绍,显而易见,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,可以根据这些附图获得其他的附图。

[0041] 图1为发明一种氯化铵铵电还原制取铅工艺实施例的工艺流程图。

具体实施方式

[0042] 为了进一步说明本发明,下面结合附图进行说明:

[0043] 一种氯化铵铵电还原制取铅工艺,所述工艺为铅化合物在还原得到金属铅,具体为一种使用氯化铵电解质在电解槽阴极将铅化合物直接还原得到金属铅方法,其中所述铅化合物包括含铅的氯化铅、硫酸铅、氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥,其中电解槽包括阳极板、阴极板和物料层。

[0044] 所述工艺包括以下步骤:

[0045] (1) 装料:将铅物料装在阴极框架上;

[0046] (2) 配制电解液:调配电解质的浓度;

[0047] (3) 还原:在电解槽内施加直流电场,铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅,在铅还原过程中阳极产生 H^+ 离子,使溶液PH值下降,加入氨水控制PH值;

[0048] (4) 出槽:还原结束,将阴极提起,取出还原铅;

[0049] (5) 压团:将还原铅压团脱去铅中水分;

[0050] (6) 熔铸铸锭:将铅团熔铸铸锭成产品;

[0051] (7) 电解废液苛化:将电解废液用石灰乳苛化脱铵,得到氨气返回电解,铅化合物在阴极放出的硫酸根以硫酸钙形态进入苛化渣带走,铅化合物中的氯离子以氯化钙形态回收利用。

[0052] 所述铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等。

[0053] 所述电解质为氯化铵。

[0054] 所述阳极板包括钛网,阴极板包括不锈钢板或铅板。

[0055] 所述的钛网为涂有钛钉涂层的钛网。

[0056] 所述氯化铵浓度为 $0.5\text{--}4\text{mol}/\text{L}$ 。

[0057] 所述的步骤(3)中的还原电压 $2.0\text{--}2.7\text{V}$,电流密度 $100\text{--}500\text{A}/\text{m}^2$,用氨水控制PH 6-9。

- [0058] 所述的步骤(7)中的还原后的溶液包括硫酸氨溶液。
- [0059] 实施例1:
- [0060] 用涂有铍钎涂层的钛网两块作阳极,阳极宽为10cm,高为20cm;
- [0061] 用不锈钢一块作阴极,阴极宽为10cm,高为20cm;
- [0062] 投料:氯化铅1000g,其中Pb64.3%、Cl 22.4%;
- [0063] 电解液配制:取2mol/L氯化铵溶液5L,加氨水200ml;
- [0064] 还原:恒压模式2.0v电压,进行还原20小时,用氨水控制PH 8-9,还原结束,出槽;
- [0065] 还原铅经压团后重656.2g,取样分析结果Pb98.3%;
- [0066] 主要技术指标:起始电流10A,峰值电流20.8A,还原耗电339wh,吨铅电耗525kwh,阳极电流密度250-545A/m²,铅回收率99.8%,氨水消耗890ml(含NH₃25-28%)。
- [0067] 实施例2:
- [0068] 用涂有铍钎涂层的钛网两块作阳极,阳极宽为10cm,高为20cm;
- [0069] 用不锈钢一块作阴极,阴极宽为10cm,高为20cm;
- [0070] 投料:氯化铅1000g,其中Pb64.3%、Cl 22.4%;
- [0071] 电解液配制:取2mol/L氯化铵溶液5L,加氨水200ml;
- [0072] 还原:恒压模式2.2v电压,进行还原20小时,用氨水控制PH 8-9,还原结束,出槽;
- [0073] 还原铅经压团后重656.2g,取样分析结果Pb98.8%;
- [0074] 主要技术指标:起始电流12A,峰值电流23A,还原耗电370wh,吨铅电耗575kwh,阳极电流密度300-575A/m²,铅回收率99.8%,氨水消耗850ml(含NH₃25-28%)。
- [0075] 实施例3:
- [0076] 取废铅酸蓄电池料500g,含Pb75.04%(其中Pb5.2%、PbSO₄41.06%、PbO₂44.32%、PbO3.65%);
- [0077] 用涂有铍钎涂层的钛网两块作阳极,阳极宽为10cm、高为20cm;
- [0078] 用不锈钢一块作阴极,阴极宽为10cm,高为20cm;
- [0079] 电解前液配制:配制2mol/L氯化铵溶液5L,加氨水200ml;
- [0080] 还原:恒压模式2.5v电压,进行还原20小时,用氨水控制PH 8-9,还原结束,出槽;
- [0081] 还原铅经压团后重380.0g,取样分析结果Pb98.1%。
- [0082] 主要技术指标:起始电流12A,峰值电流23A,还原耗电411wh,吨铅电耗1094kwh,铅回收率99.9%,氨水消耗300ml(含NH₃25-28%)。
- [0083] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

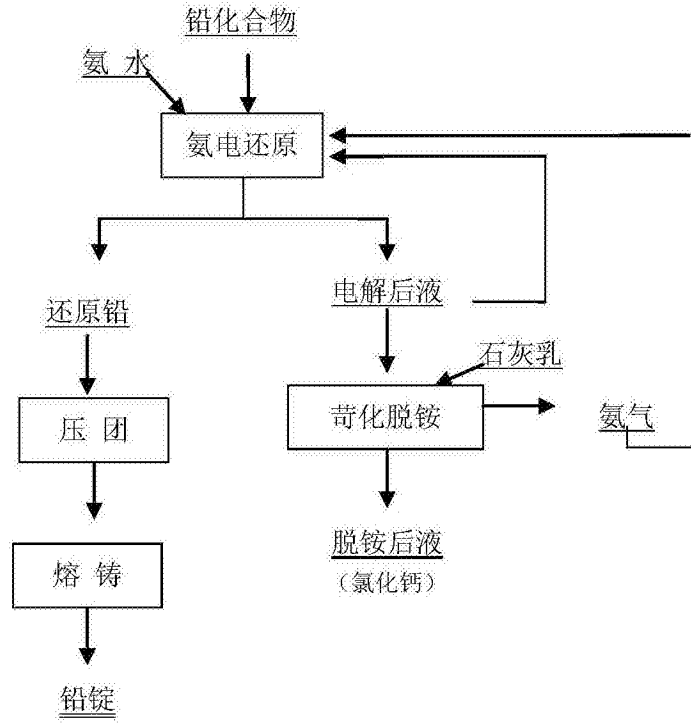


图1