

# 碱熔融焙烧二氧化铅的反应过程分析

贾超航, 李豪, 武康龙, 申晓毅

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁省冶金传感器及技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**以二氧化铅为原料, 氢氧化钠为反应介质, 考查了碱熔融焙烧二氧化铅的反应过程。采用 XRD 分析手段检测了不同温度焙烧熟料的物相结构。结果表明, 二氧化铅与氢氧化钠反应首先生成  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$ , 随着温度的升高,  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  转化为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ 。并有部分  $\text{PbO}_2$  分解生成  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , 温度继续升高  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  又转变为  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 。最终反应产物为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NaOH}$  反应不完全。

**关键词:**二氧化铅; 碱熔融焙烧; 反应过程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.06.006

中图分类号: TD989; TF 813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)06-0025-03

铅是一种重要的金属, 多用于生产蓄电池及射线防护板<sup>[1-2]</sup>。自然界中铅矿主要分为硫化铅矿和氧化铅矿, 铅矿物极少单独成矿, 通常与锌、银等共生。如方铅矿  $[\text{PbS}]$  与闪锌矿  $[\text{ZnS}]$ , 氧化锌矿中的铅氧化物和碳酸盐等<sup>[3-4]</sup>。氧化锌矿是丰富的锌矿二次资源, 随着硫化锌矿资源的日渐枯竭, 氧化锌矿的开发利用势在必行<sup>[5-6]</sup>。传统的火法工艺因耗能高、污染严重逐步被湿法工艺取代<sup>[7-8]</sup>。湿法工艺和火法、湿法相结合的工艺成为人们研究的热点<sup>[9-10]</sup>。氧化锌矿的主要成分  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$  均可与  $\text{NaOH}$  反应, 生成可溶于水的盐, 经水溶实现与铁分离, 实现氧化锌矿中有价组元的综合提取利用。本文以  $\text{PbO}_2$  为研究对象, 研究其在熔融  $\text{NaOH}$  体系中的物相转化行为和转化规律, 为  $\text{NaOH}$  熔融焙烧氧化锌矿提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料和仪器

试验试剂:  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{NaOH}$  (均为分析纯)、蒸馏水 (实验室自制)。

试验仪器: 自制竖式焙烧炉、ZWK-1600 智能温度控制仪、真空抽滤机。

### 1.2 试验步骤与方法

称取适量的  $\text{PbO}_2$  与  $\text{NaOH}$  混合均匀放入坩埚,

再将坩埚放入焙烧炉恒温带, 在设定的温度制度下焙烧, 反应结束后随炉冷取样, 趁热加水溶出, 过滤, 淋洗滤渣 3 次, 烘干备用。检测铅的提取率。

将  $\text{PbO}_2$  与  $\text{NaOH}$  按摩尔比 1 : 2.4 混料, 在不同的温度焙烧 1 h, 冷却后分析各焙烧熟料的物相结构。

用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪检测熔融焙烧反应熟料的物相结构。

## 2 分析与讨论

### 2.1 物料比对铅提取率的影响

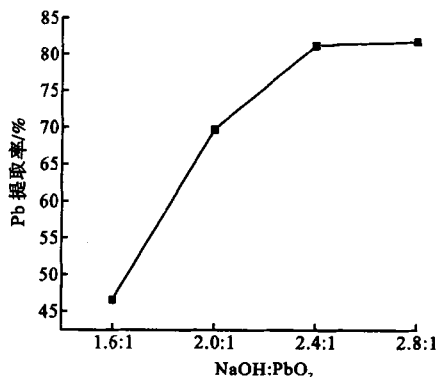


图1 物料比对铅提取率的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of  $\text{NaOH}$  to  $\text{PbO}_2$  on the extraction of Pb

收稿日期: 2015-11-17

基金项目: 东北大学创新创业训练计划项目(201510145256); 国家自然科学基金资助项目(51204054)

作者简介: 贾超航(1990-), 男, 研究方向为冶金工程。

通讯作者: 申晓毅(1980-), 男, 副教授。Email: shenxy@smm.neu.edu.cn

物料配比与铅提取率的关系见图 1。由图 1 可知,随着物料配比的提高,铅提取率提高。这是因为增加 NaOH 用量,在熔融焙烧过程中物料充分接触,促进反应的进行。当配比超过 2.4 : 1 后,提取率变化不大。试验选取 NaOH 与 PbO<sub>2</sub> 物料配比 2.4 : 1。

### 2.2 不同温度焙烧熟料的物相结构

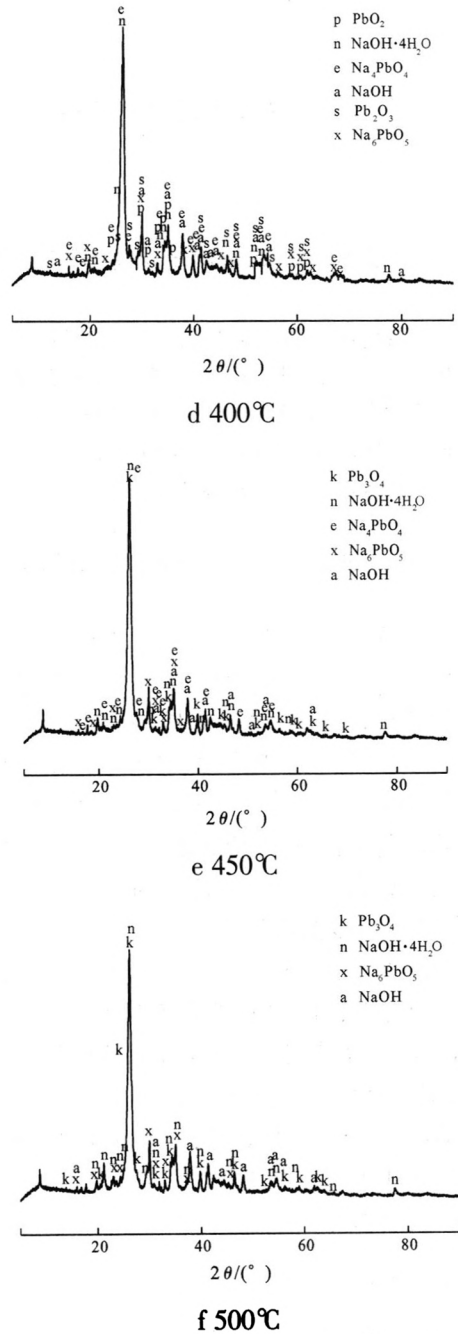
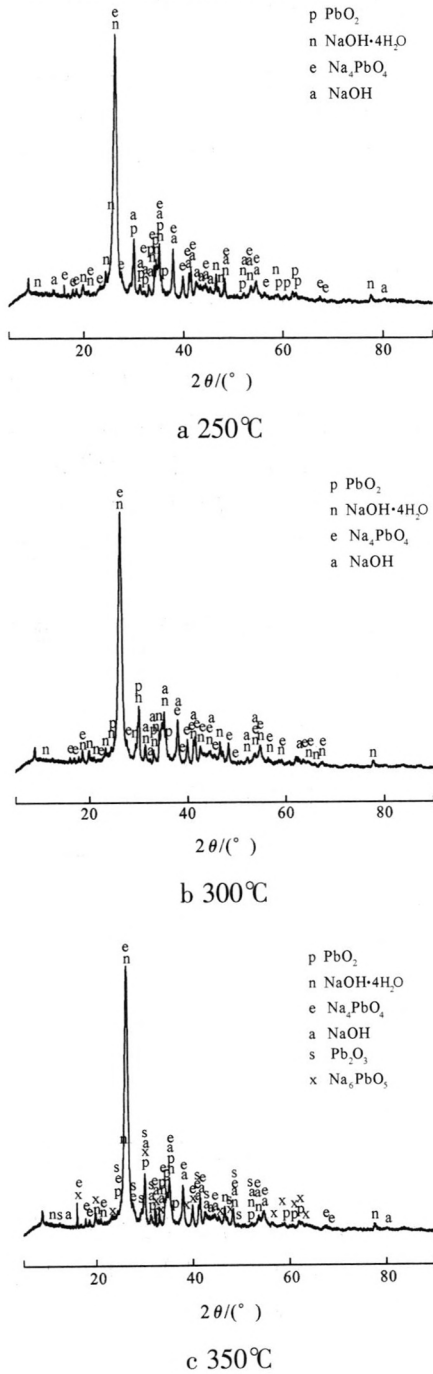


图 2 PbO<sub>2</sub>与 NaOH 在不同温度下熔融焙烧熟料的 XRD

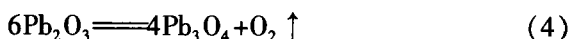
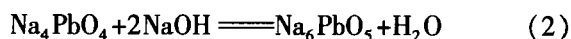
Fig. 2 XRD Patterns of roasting products by roasting PbO<sub>2</sub> using molten NaOH at different temperature

图 2 为不同温度焙烧 1 h 所得熟料的 XRD 图谱。由图 2 可知,在 250°C PbO<sub>2</sub> 已与 NaOH 反应生成 Na<sub>4</sub>PbO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub> 和 NaOH 未完全反应。300°C 焙烧熟料与 250°C 焙烧熟料物相基本相同。350°C 焙烧熟料中出现了新的物相 Na<sub>6</sub>PbO<sub>5</sub> 和 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 表明随着温度升高, Na<sub>4</sub>PbO<sub>4</sub> 转化为 Na<sub>6</sub>PbO<sub>5</sub>, 部分 PbO<sub>2</sub> 分解

得到  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 。400℃焙烧熟料与350℃焙烧熟料物相基本相同。450℃焙烧熟料中出现了新相  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  和  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  相消失,表明  $\text{PbO}_2$  已完全反应,部分转化为  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  和  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ , 部分分解得到  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , 再得到  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 。500℃焙烧熟料中物相为  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ , 表明  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  已完全转化为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ 。

综上所述,碱熔融焙烧  $\text{PbO}_2$  的反应过程可以概括为:二氧化铅与氢氧化钠反应首先生成  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$ , 随着温度的升高,  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  转化为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ 。并有部分  $\text{PbO}_2$  分解生成  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , 继续升高温度  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  又转变为  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 。最终反应产物为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NaOH}$  未反应完全。

碱熔融焙烧  $\text{PbO}_2$  发生的化学反应可以归纳如下,反应产物  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  在该温度未与  $\text{NaOH}$  反应。



### 3 结 论

(1) 随  $\text{NaOH}$  与  $\text{PbO}_2$  物料配比的增加,铅提取率增加,在摩尔配比 2.4 : 1 后趋于稳定。

(2) 碱熔融焙烧  $\text{PbO}_2$  的反应过程可简述为:二氧化铅与氢氧化钠反应首先生成  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$ , 随着温度的升高,  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  转化为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ 。并有部分  $\text{PbO}_2$  分解生成  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , 继续升高温度  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  又转变为  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 。反应的最终物相为  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和未反

应完全的  $\text{NaOH}$ 。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Jing-Bo, LI Pan, YANG Hu, et al. Preparation of a Highly Efficient PbS Electrode and Its Application in Quantum Dots-Sensitized Solar Cells [J]. Acta Phys. Chim. Sin. 2014, 30(8), 1495-1500.
- [2] 王莉, 周元林, 李迎军. PWO 橡胶复合材料制备及  $\gamma$  射线辐射防护性能研究 [J]. 功能材料, 2014, 45(18): 18120-18124.
- [3] 杨磊, 刘飞燕, 陈晓青, 等. 某氧化铅锌矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2009(6): 28-31.
- [4] Li C X, Xu H S, Deng Z G, et al. Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20(5): 918-923.
- [5] 王志法, 彭志辉. 氧化锌矿火法炼锌的工艺特点 [J]. 吉首大学学报, 1992(6): 116-118.
- [6] Yi Sun, Xiao-yi Shen, Yu-chun Zhai. Thermodynamics and kinetics of extracting zinc from zinc oxide ore by the ammonium sulfate roasting method [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2015, 22(5): 467-475.
- [7] 申晓毅, 孙毅, 宋继强, 等. 硫酸铵低温焙烧中低品位氧化锌矿 [J]. 材料研究学报, 2012, 26(4): 396-401.
- [8] Moradi S, Monhemius A J. Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores: Problems and solutions [J]. Miner. Eng., 2011, 24(10): 1062-1076.
- [9] 孙道豫. 氧化锌矿主要成分与氢氧化钠的反应过程分析及溶液碳分过程 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [10] 陈兵, 申晓毅, 顾惠敏, 等. 碱焙烧法由氧化锌矿提取  $\text{ZnO}$  [J]. 化工学报, 2012, 63(2): 658-661.

## Reaction Process Analysis of Roasting $\text{PbO}_2$ Using Molten $\text{NaOH}$

Jia Chaochang, Li Hao, Wu Kanglong, Shen Xiaoyi

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University,

Liaoning Key Laboratory for Metallurgical Sensor and Technology, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** Employing  $\text{PbO}_2$  as raw material,  $\text{NaOH}$  as reaction medium, the reaction process of roasting  $\text{PbO}_2$  using molten  $\text{NaOH}$  was investigated. The phases of roasting products obtained at different temperature were examined by XRD. The results indicated that the  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  was synthesized at first when  $\text{PbO}_2$  reacted with  $\text{NaOH}$ , and then  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  was transformed into  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$  with reaction temperature rising.  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  was obtained from  $\text{PbO}_2$  decomposing, then  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  was transformed into  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  with temperature rising. The final phases in specimen were  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$  and  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .  $\text{NaOH}$  reacted incompletely.

**Keywords:**  $\text{PbO}_2$ ; Molten  $\text{NaOH}$  roasting; Reaction process