

# 降低铅阳极泥洗水中铋离子浓度新方法

刘勇

(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421513)

**[摘要]** 铅阳极由粗铅通过熔析除铜火法初步精炼除杂后得到,在硅氟酸体系下进行电解精炼,得到析出铅与残极,如果铅电解液和阳极泥洗水中铋含量过高,将直接影响析出铅的铋品位。本文提出一种在铅阳极泥浆化过程中加入一定量的A物质(某种硫化物),使洗水中大部分 $\text{Bi}^{3+}$ 转为硫化物沉淀进入阳极泥中,从而去除 $\text{Bi}^{3+}$ 的方法。试验结果表明,在液固比为5:1、浆化温度40℃、搅拌时间60 min及A物质用量为0.5 g/L条件下,洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度由200 mg/L降低至18 mg/L,且不会影响铅电解液化学成分,析出铅合格率由60%提高至100%。

**[关键词]** 大极板; 阳极板; 铅电解; 硫化物; 铋离子

**[中图分类号]** TF812

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2025)04-0101-05

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.04.016

## 0 引言

铅阳极板作为铅电解的原料,铅品位 $\geq 96\%$ ,含有杂质金属(如Cu、Sb、Zn、As、Bi、Fe等)及贵金属(Ag、Au等)<sup>[1]</sup>,杂质行为直接影响析出铅品质。在一定的电流、电压、硅氟酸浓度等条件下,通过电解精炼产出析出铅与残极,阳极泥附着残极表面,是后续综合回收Sb、Bi、Cu、Ag、Au等有价金属的重要原料<sup>[2]</sup>。精炼过程中,电势电位较铅负的杂质金属(Zn、Fe)随着铅溶解于电解液中,在硅氟酸体系下部分铋溶解于电解液中,其中一部分铋离子与铅离子共存于阳极泥中。阳极泥经过浆化、压滤、洗涤,一次洗水返回电解液系统。长时间运行,电解液中铋离子不断富集。

电解液中铋离子浓度过高,电解过程中部分铋离子得到电子在阴极析出,造成析出铅中铋含量过高,产品未达到新国标1#铅锭及铅合金标准( $\text{Pb} \geq 99.996\%$ )。洗水中铋离子浓度过高,不能直接返回电解系统,需采用铅置换或其他方法降低铋离子

浓度才能循环利用。目前,国内有部分学者对降低电解液中杂质铋离子浓度开展了一系列研究。郭飞等<sup>[3]</sup>发明了一种净化铅电解液及阳极泥洗水中杂质金属离子的方法,在净化槽内通过加入铅板,控制铅板表面积与阳极泥一次洗水的体积之比,并反复澄清24~48 h,使阳极泥洗水杂质金属离子浓度达标后配入电解液。钟云波等<sup>[4]</sup>采用硫化法脱除铜电解废液中As、Sb、Bi,在硫化剂用量为理论用量的1.4~1.5倍,时间为2.5 h,温度为75℃的条件下,As、Sb、Bi脱除率分别达到90%、80%、95%。蔡鑫等<sup>[5]</sup>在电解精炼过程中设置一定比例的特别电解槽,一定时间后将这些槽内的阴极和阳极调换,直至析出铅中铋品位合格。以上方法电解液中铅离子浓度下降速率比较慢,操作繁琐。

本文在不影响铅电解液化学质量的前提下,通过在铅阳极泥浆化过程中,添加一定量的A物质(某种硫化物),控制一定液固比及浆化温度,使洗水中大部分铋离子及其他重金属离子形成硫化铋及硫化物沉淀进入阳极泥中,达到降低电解液中铋离子浓度的目的,确保电解液中铋离子浓度符合生产控制的要求。

## 1 理论分析

铅阳极板由粗铅经过火法初步精炼得到,阳极板的铅品位及杂质金属含量与生产原料及工艺密切相关,常见的原料有侧吹炉高铋粗铅、反射炉高铋粗铅、锑白锅高铋粗铅等。湖南某厂生产的铅阳极板成分见表1。

**[收稿日期]** 2024-11-25

**[作者简介]** 刘勇(1990—),男,湖南衡阳人,工程师,硕士,主要研究方向为资源综合回收。

**[引用格式]** 刘勇.降低铅阳极泥洗水中铋离子浓度新方法[J].绿色矿冶,2025,41(4):101-105.

LIU Yong. A new method for reducing bismuth ion concentration in lead anode slime washing water[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(4): 101-105.

表1 阳极板成分

%

金属元素	Pb	Fe	Zn	Cu	Sb	As	Bi	Ag/(g·t <sup>-1</sup> )	Au/(g·t <sup>-1</sup> )
1#铅阳极板	97.72	0.002	0.001	0.047	0.57	0.30	0.23	1 893	8.7
2#铅阳极板	97.30	0.003	0.002	0.073	0.79	0.34	0.39	1 863	10t
3#铅阳极板	97.19	0.002	0.002	0.051	0.84	0.47	0.45	1 878	9.1

从表1可以看出,铅阳极板中杂质金属主要为Cu、Sb、As、Bi。铜采用熔析除铜工艺去除,铜品位控制在0.08%以下,铜品位越高,在电解精炼过程中会抑制铅阳极板中铅溶解。铋品位控制在0.5%~1.5%,铅电解精炼过程中铋会在残极表面形成一层网状致密层,避免铅阳极泥脱落掉槽底。铋主要物

相为单质Bi与Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在氟硅酸体系下,电解精炼过程中Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及少量单质Bi进入电解液中,长时间运行,铅电解液中铋离子浓度不断提高,最终导致析出铅的铋含量偏高,无法满足1#铅锭及铅合金生产要求。

根据电极电位(表2),阳极板中主要杂质金属分为负电性金属及正电性金属。

表2 阳极板中金属电极电位

金属元素	Pb	Fe	Zn	As	Sb	Cu	Bi	Ag	Au
电极电位/V	-0.126	-0.44	-0.763	+0.22	+0.195	+0.337	+0.2	+0.799	+1.692

从表2可看出,Pb、Fe、Zn为负电性金属,在电解过程中只有极少部分Fe、Zn得到电子在阴极析出,大部分溶解在电解液中。铋是一种相对较重的金属,与铅相比,其电化学特性相对较弱,电极电势差异较小。在电解过程中,铋并不会像铅一样高效地沉积在阴极,而是更容易作为杂质保持在阳极泥中。Cu、Bi、Ag、Au属于正电性金属,Cu、Ag、Au及大

部分Bi几乎不会发生溶解反应,一同进入阳极泥并附着残极板表面,经过洗涤工序进入阳极泥中<sup>[6]</sup>。在电解过程中,阳极主要发生反应式(1)~(3)。



电解液主要成分为Pb<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,详见表3。

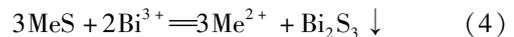
表3 铅电解液成分分析

g/L

成分	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ag <sup>+</sup> /(g·t <sup>-1</sup> )	ΣH <sup>+</sup>
1#电解液	132.29	0.000 1	0.28	0.16	0.21	0.000 1	237.02
2#电解液	141.02	0.000 1	0.31	0.13	0.20	0.000 1	228.5
3#电解液	136.31	0.000 1	0.24	0.14	0.19	0.000 1	226.22

由于铸造铅阳极板原料及工艺不同,电解过程中Bi<sup>3+</sup>不断累积,造成析出铅中含铋量较高<sup>[5]</sup>。一般情况下,电解液中铋含量低于0.000 2 g/L时,析出铅的铋含量在0.000 7%以内<sup>[1]</sup>。从表3可以看出,电解液中Bi<sup>3+</sup>离子接近200 mg/L,为了有效抑制系统中Bi<sup>3+</sup>浓度的不断提高,需根据电解液中Bi<sup>3+</sup>浓度变化情况,在不影响电解液化学质量的前提下,定期对一次洗水中Bi<sup>3+</sup>适量去除。

A物质为某种硫化物,在一定液固比、温度条件下,可使一次洗水中大部分Bi<sup>3+</sup>,其他重金属离子及极少部分Pb<sup>2+</sup>变成硫化物沉淀进入阳极泥中,且不会影响电解液化学质量。主要发生反应见式(4)~(5)。



## 2 工艺研究

湖南某冶炼厂年产10万t电铅及铅合金,阳极泥产量约11 t/d,其铅电解工艺流程如图1所示。从图1可以看出,铅阳极板经过电解精炼得到析出铅与残极。析出铅经过洗涤抽棒得到阴极铅板,残极通过洗刷得到净残极与阳极泥,阳极泥经过浆化压滤,得到一次洗水与滤饼,滤饼含水率约25%。一次洗水Bi<sup>3+</sup>浓度达到100 mg/L以上时,如果直接返回电解系统,会造成析出铅合格率大幅降低,铋含量小于25 g/t的析出铅合格率只有60%。为了提

高析出铅的合格率,在浆化过程中,在一定液固比及浆化温度条件下,添加一定量的A物质,使一次洗

水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度降低至 100 mg/L 以下,再返回电解系统循环利用。

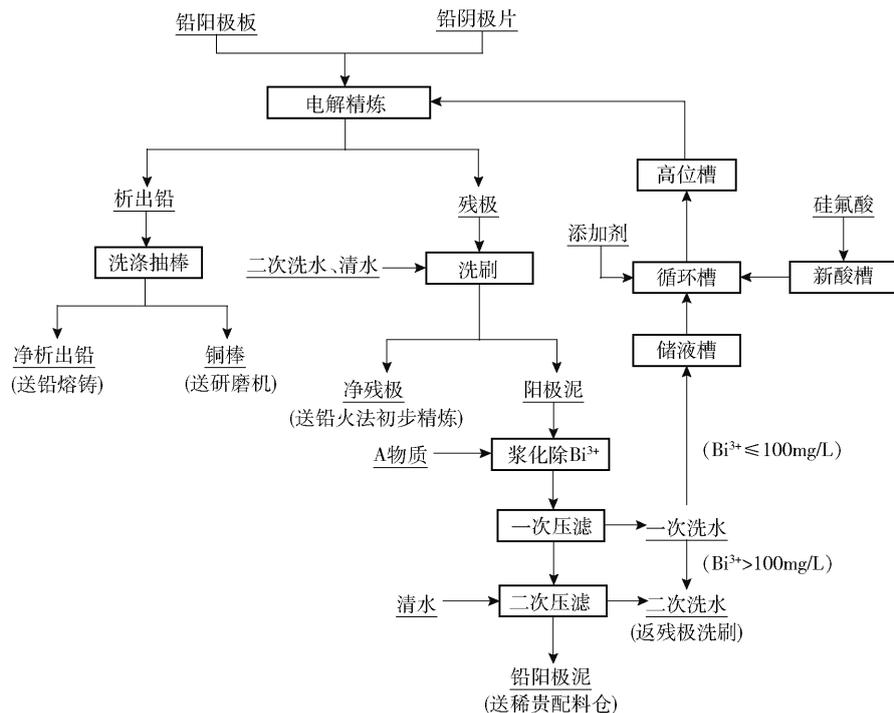


图1 铅电解生产工艺流程图

### 2.1 液固比对一次洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度的影响

液固比越小,阳极泥泥浆团聚程度越高,外扩散程度越慢,不利于浸出。阳极泥浆化过程中,通过补充二次洗水或工业水调节液固比。一次洗水体积随着液固比增大而增大,而酸度随液固比增大而降低。在搅拌时间 60 min、温度 40 °C、A 物质用量为 0.5 g/L 条件下,控制液固比为 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1,研究液固比对一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的影响,结果如图 2 所示。

大液固比,一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度下降但不明显。因加入的大部分 A 物质已反应完全,其次液固比越大,一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度得到稀释,所以呈缓慢下降趋势。为了避免系统中水体积膨胀及一次洗水中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度过低,综合考虑液固比控制在 5:1 为最佳。

### 2.2 浆化温度对一次洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度的影响

温度是影响浸出动力学的关键因素,大部分金属浸出速率随着浸出温度升高而增大,但会达到一定的极限。通过精准控制蒸汽流量与压力对浆化槽进行加热,在搅拌时间 60 min、液固比在 5:1、A 物质用量为 0.5 g/L 条件下,控制浆化温度为 25 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C,考察温度对一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可知,随着浆化温度的不断升高,一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度及  $\text{Pb}^{2+}$  下降明显,由于反应温度越高,反应动力学增强,反应速率加快且反应越完全,越易促进 A 物质与溶液中的  $\text{Bi}^{3+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  反应。当浆化温度高于 40 °C 时,随着温度的提高,一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度及  $\text{Pb}^{2+}$  无明显变化,这是因为加入的 A 物质几乎反应完全。当温度达到 60 °C,继续升高温度, $\text{Pb}^{2+}$  浓度反而呈下降趋势,由于在温度超过

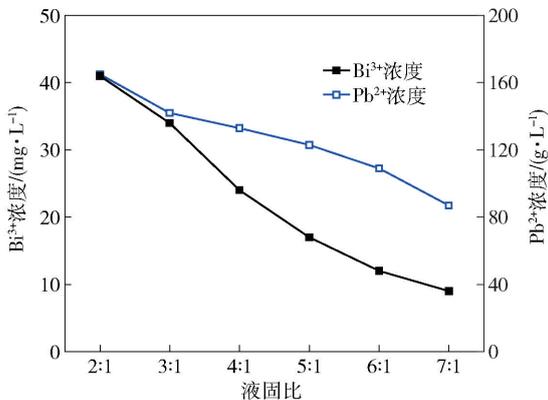


图2 液固比与一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的变化

从图 2 得知,随着液固比增大,一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度降低。当液固比达到 5:1 时,继续增

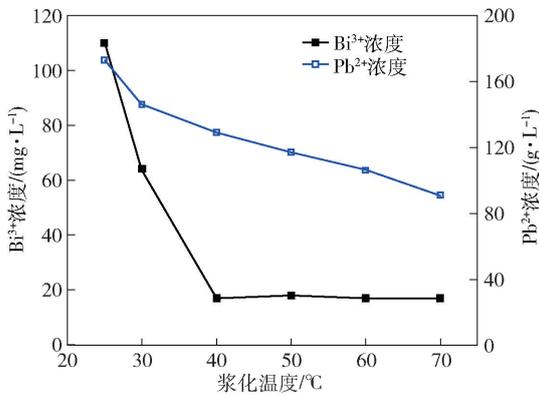


图3 不同浆化温度下一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度变化

60 °C 条件下, 硅氟酸不稳定, 易挥发或受热分解, 阳极泥中铅溶解效果减弱。另外, 温度越高需要消耗大量的蒸汽及加热时间, 造成生产成本增加。综合考虑一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度, 故浆化温度控制在 40 °C 为最佳。

### 2.3 搅拌时间对一次洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度的影响

铅阳极泥浆块度较大, 且不均匀。搅拌一方面能够有效增加固液两相接触面积, 提高两相分子的运动速度, 使泥浆表面浸出剂不断更新; 另一方面能够有效细化泥浆。浆化过程中采用机械搅拌, 在液固比为 5:1、温度 40 °C、A 物质用量为 0.5 g/L 条件下, 改变搅拌时间, 考察搅拌时间对一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的影响, 结果如图 4 所示。

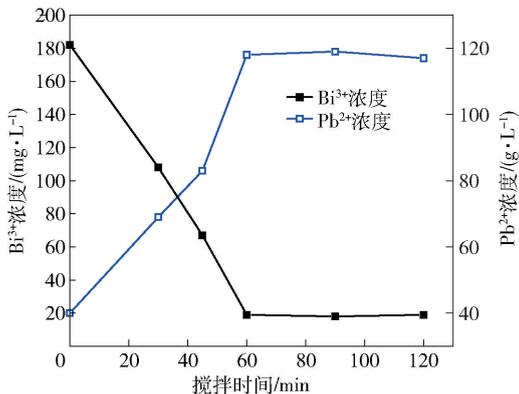


图4 不同搅拌时间下一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度变化

从图 4 可知, 未搅拌条件下, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度达到 182 mg/L,  $\text{Pb}^{2+}$  浓度只有 40 g/L, 此时大部分 A 物质未直接参与反应。由于铅阳极泥浆比重较大, 在浆化过程中易沉底, 如果搅拌时间较短, 部分结块泥浆未被彻底打散, 需要消耗大量的时间才能使大块泥浆中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  溶解。当搅拌时间低于 60 min 时, 随着搅拌时间的不断延长, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度不断下降,  $\text{Pb}^{2+}$  浓度不断增加, 搅拌可

以增大 A 物质与溶液中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  反应面积。当搅拌时间大于 60 min 时, 继续延长搅拌时间, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度变化不明显, 但  $\text{Pb}^{2+}$  浓度有所增加, 这是因为此时 A 物质已反应完全。搅拌时间越长, 电耗越高, 故搅拌时间控制在 60 min 为最佳。

### 2.4 A 物质用量对一次洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度的影响

加入 A 物质的主要目的是在泥浆浆化过程中, 使大部分  $\text{Bi}^{3+}$  及少部分  $\text{Pb}^{2+}$  形成硫化物沉淀进入一次滤饼中, 从而降低一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度。在液固比为 5:1、温度为 40 °C、搅拌时间 60 min 条件下, 改变 A 物质用量, 考察其用量对一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的影响, 结果如图 5 所示。

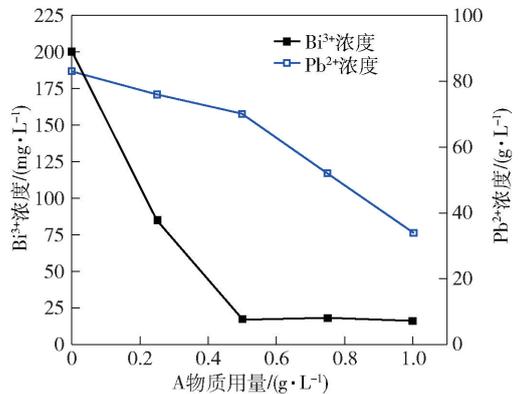


图5 A 物质用量对一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度的影响

从图 5 可知, 在未加 A 物质条件下, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度达到 200 mg/L, 若直接返回电解液中, 将增大系统中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度, 随着  $\text{Bi}^{3+}$  逐渐积累, 将严重影响析出铅化学质量; 随着 A 物质用量的增加,  $\text{Bi}^{3+}$  浓度不断下降, 当用量达到 0.5 g/L 时, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度降低至 17 mg/L,  $\text{Pb}^{2+}$  浓度由 80 g/L 降低至 70 g/L; 继续加大 A 物质用量, 一次洗水中  $\text{Bi}^{3+}$  浓度变化不明显,  $\text{Pb}^{2+}$  浓度呈直线下降, 这是由于过量的  $\text{S}^{2-}$  直接与泥浆中  $\text{Pb}^{2+}$  反应生产  $\text{PbS}$  沉淀, 洗水若返回电解系统将降低电解液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度, 影响析出铅产量, 同时造成生产成本增加, 故 A 物质用量控制在 0.5 g/L 为最佳。

根据以上单因素试验结果, 控制液固比 5:1、浆化温度为 40 °C、搅拌时间为 60 min、A 物质用量为 0.5 g/L, 进行重复验证试验, 结果显示  $\text{Bi}^{3+}$  浓度降至 18 mg/L。

## 3 经济效益

湖南某电铅及铅合金厂, 规模 10 万 t/a, 其中铅

锭4.5万t/a,铅合金5.5万t/a。采用A物质,严格控制一次洗水 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度在100 mg/L以下,方将其返回电解系统。析出铅经过最终氧化精炼,铅锭中铅品位达到99.997%,质量优于新国标1#铅锭,合格率达到100%,其销售价格比同行业铅锭高出100元/t,年创效550万元。

## 4 结论

控制阳极泥浆浆化液固比5:1,温度40℃,搅拌时间60 min,A物质用量0.5 g/L的条件下,可以使铅阳极泥一次洗水中 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度由200 mg/L降低至18 mg/L,将析出铅合格率由60%提高至100%。

该方法具有对环境友好及工艺简单等优点,为有效降低大极板铅电解一次洗水中的 $\text{Bi}^{3+}$ 浓度具有一定的借鉴作用。

## [参考文献]

- [1] 柯文帅. 铅电解过程中杂质的行为分析及控制方法探讨[J]. 世界有色金属,2018(21):5-6.
- [2] 黎学坤. 降低铅电解阳极泥含铅措施研究[J]. 世界有色金属,2020(17):118-119.
- [3] 郭飞,袁培新,彭时军,等. 铅电解液及阳极泥洗水杂质金属离子的净化方法;103938228A[P]. 2014-07-23.
- [4] 钟云波,梅光贵,钟竹前,等. 硫化法脱除铜电解废液中As、Sb、Bi的试验[J]. 中南工业法科学学报,1997(4):336-339.
- [5] 蔡鑫,尹升. 一种降低铅电解液中杂质铋离子的方法;112981460A[P]. 2021-06-18.
- [6] 彭少君,徐庆新. 浅析铅电解生产中杂质金属的行为及影响[J]. 中国有色冶金,2019,48(4):38-40.

# A New Method for Reducing Bismuth Ion Concentration in Lead Anode Slime Washing Water

LIU Yong

(Lead and Noble Metal Smelter, Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Hengyang 421513, China)

**Abstract:** The lead anode is obtained by the preliminary refining of crude lead by melting and removing copper by pyrometallurgical method. The electrolytic refining is carried out in the silicofluoric acid system to obtain the precipitated lead and the residual electrode. If the bismuth content in the lead electrolyte and the anode slime washing water is too high, the bismuth grade of the precipitated lead will be effected. In this paper, a method was proposed to remove  $\text{Bi}^{3+}$  by adding a certain amount of substance A (a sulfide) in the process of lead anode mudding, so that most of the  $\text{Bi}^{3+}$  in the washing water becomes sulfide and precipitates into the anode mud. The experimental results show that the concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  in washing water can be reduced from 200 mg/L to 18 mg/L under the conditions of liquid-solid ratio of 5:1, slurring temperature of 40℃, stirring time of 60 min and substance A dosage of 0.5 g/L, which will not affect the chemical composition of lead electrolyte, and the qualified rate of lead precipitation will be increased from 60% to 100%.

**Key words:** large electrode plate; anode plate; lead electrolysis; sulfide; bismuth ion