

降低铅电解液中铅离子浓度新工艺研究

闫友, 刘勇, 张文强, 胡卫文, 赵永江
(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421513)

[摘要] 铅电解精炼作为粗铅提纯的关键工序, 电解液中铅离子浓度越高, 比电阻越大, 直流电耗越高, 生产成本增加。在不影响铅电解液化学成分的前提下, 经过理论分析, 本文采用不溶石墨阳极电积法替代传统硫酸沉淀法, 降低电解液中铅离子浓度。研究表明, 在电流强度为 11 000 A, 单槽电解液循环量为 50 L/min, 电积时间为 120 h 的条件下, 电解液中铅离子浓度下降了 14.9 g/L, 且电积法析出铅的质量优于常规电解析出铅, 其中的镉杂质元素含量下降明显。相比传统硫酸沉淀法, 不溶石墨阳极电积法的脱铅成本降低了约 451 元/t。

[关键词] 大极板; 铅电解; 铅离子浓度; 不溶石墨阳极电积; 电流效率

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0048-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.007

0 引言

我国自 2005 年引进大极板铅电解精炼工艺及装备以来, 产品质量稳步提升, 各项技术指标良好^[1]。近年来粗铅熔炼工艺的更新换代, 提高了粗铅的品位, 因而粗铅经过火法初步精炼, 阳极板中铅品位不断上升。在电解精炼过程中, 当电解液中铅离子析出速率低于铅阳极板中铅溶解速率时, 电解液中铅离子浓度不断升高, 从投产时的 100~120 g/L 上升至 150~170 g/L。随着电解液中铅离子浓度上升, 电解液的比电阻增大, 直流单耗升高、铅直收率降低, 导致生产成本增加。

国内降低铅电解液中铅离子浓度的方法主要有两种: 一是硫酸沉淀法; 二是置换法。硫酸沉淀法是通过向部分电解液中加入适量浓硫酸, 使电解液中

的铅离子与硫酸反应生成硫酸铅沉淀, 从而达到脱铅目的^[2~3]。此方法劳动强度大, 铅直收率低, 滤渣含水率较高, 后续采用火法处理, 需额外增加相关配套设备实施; 置换法则是采用低浓度铅离子新电解液置换部分废电解液, 从而达到降低系统中铅离子目的, 但置换过程中易存在“跑冒滴漏”的风险。

本文结合生产实际, 在不增加额外设备及不影响电解液化学质量的前提下, 利用石墨优越的导电性及耐腐蚀性, 采用不溶石墨阳极电积法降低铅电解液中铅离子浓度。

1 试验

1.1 试验原料

试验以湖南某 10 万 t 精铅厂电解液为原料, 电解系统共分为 4 个系列, 电解液共计 2 908 m³。主要成分为 Pb²⁺ 及 H⁺, 化学成分见表 1。

表 1 铅电解液主要化学成分 g/L

名称	Pb ²⁺	H ⁺	ΣH ⁺
电解液 1	173.92	134.0	260.17
电解液 2	190.03	118.4	250.12
电解液 3	186.60	125.1	257.93
电解液 4	184.60	120.6	246.70

由表 1 可知, 4 个电解系列的铅离子浓度均达到 173 g/L 以上, 其中有一个系列电解液中的铅离子浓度达到 190 g/L, 总酸稳定在 250 g/L 左右。

1.2 理论分析与工艺流程确定

大极板电解精炼阳极板中铅品位高于小极板电

[收稿日期] 2024-11-29

[作者简介] 闫友(1971—), 男, 辽宁昌图人, 高级工程师, 主要从事有色金属矿产资源开发、铅锌选冶、稀贵金属回收及工业固废资源化利用方面研究工作。

[通信作者] 刘勇(1990—), 男, 湖南衡阳人, 工程师, 主要从事有色金属资源综合回收研究工作。

[引用格式] 闫友, 刘勇, 张文强, 等. 降低铅电解液中铅离子浓度新工艺研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(2): 48-52.

YAN You, LIU Yong, ZHANG Wenqiang, et al. Study on a new process of reducing the lead ion concentration in lead electrolyte[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 48-52.

解精炼,所以前者电解液中铅离子浓度容易富集。电解液中铅离子浓度变化主要受电流效率、阳极板品位及电流密度的影响,其中电流效率为主要因素^[4-6]。电流效率降低,导致铅阳极板中铅溶解速率大于阴极铅离子析出速率,随着电解系统的长时间运行,电解液中铅离子浓度逐渐升高。另外,阳极

板中铅品位越高,铜、铋、锑等杂质金属总量越低,电解精炼过程中阳极板表面形成的阳极泥层变薄,其抑制阳极板中铅溶解的能力减弱,导致铅电解液中铅离子浓度增加。湖南某10万t精铅厂铅阳极板主要化学成分见表2。

表2 铅阳极板主要化学成分

名称	Pb	Cu	Sb	Bi	Au/g·t ⁻¹	Ag/g·t ⁻¹	%
1#铅阳极板	97.19	0.048	0.96	0.64	11.3	1.935	
2#铅阳极板	97.5	0.059	0.83	0.49	10.3	1.866	
3#铅阳极板	97.08	0.053	0.80	0.47	10.1	1.984	
4#铅阳极板	96.98	0.06	0.74	0.46	10.0	2.000	

由表2可知,铅阳极板中铅品位稳定在97%左右,高于设计阳极板中铅品位2%以上,而铜、铋、锑等元素品位均在设计要求范围内。

2024年2—6月电流效率及整个系统平均铅离子浓度见表3。

表3 2024年2—6月电流效率及平均铅离子浓度

时间	电流强度/A	电流效率/%	Pb ²⁺ /g·L ⁻¹
2月	11 000	93.82	147.03
3月	11 000	93.60	145.85
4月	10 820	91.80	167.32
5月	11 000	94.10	172.53
6月	11 000	94.21	171.45

由表3可知,电流效率低于94%时,电解液中铅离子浓度富集显著,当电流效率达到94.1%,几乎达到动态平衡,电解液铅离子浓度稳定在172 g/L左右。

在铅电解的H₂SiF₆-PbSiF₆水溶液体系中,阳极主要发生铅的溶解反应,阴极主要发生Pb²⁺的放电反应。随着铅电解过程的进行,阴极发生极化反应,阴极电极电位(E_c)从平衡电位(E_{eq})向负方向偏移η(η一般取正值),η即为阴极超电位。

$$\eta = E_c - E_{eq} \quad (1)$$

铅电解过程的阴极反应速度可以用阴极反应电流密度表示,见式(2)。

$$j = j^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) = n F k_c C_{Pb^{2+}} \exp\left(-\frac{\alpha n F E_{Pb^{2+}/Pb}^0}{RT} \eta\right) \quad (2)$$

式(2)中,j为阴极反应电流密度,j⁰为反应体系在平

衡电势下的交换电流密度,α为阴极反应传递系数,n为电极反应电子得失数,F为法拉第常数,k_c是阴极反应速率常数,C_{Pb²⁺}为阴极界面上的Pb²⁺浓度,E_{Pb²⁺/Pb}⁰为25℃铅电极的标准电极电位,R为气体常数,T为绝对温度。从式(2)可以看出增加阴极超电位,可以有效增加阴极反应速度和提高阴极产量^[7-10]。

铅电解的阴极电流效率可以表示为式(3)。

$$\eta_{CE} = \ln(n F k_c) - \frac{\alpha n F}{RT} E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + (1 - \alpha) \ln C_{Pb^{2+}} + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \ln J_c \quad (3)$$

式(3)中,J_c是阴极电流密度,A/m²。由式(3)可知,增大阴极过电位、适当提高阴极界面上的Pb²⁺浓度、降低阴极电流密度都有利于提高电流效率^[11]。

由于电解过程中有阳极泥形成,电解液的电阻率增大,电解槽中溶液循环性变差,产生明显的浓差极化,易出现海绵状和树枝状的结晶,若不使用骨胶、β-萘酚等添加剂,析出铅结晶面不平整及不致密。造成电流效率下降的因素主要有以下几个:电解液成分、阴极结晶表面质量、添加剂配比、阳极内外质量、铜棒导电性能、出装槽周期、槽面管理等。

铅电解精炼的直流电单耗可以表示为式(4)。

$$Q = \frac{V \times 1\,000}{q \times \eta_{CE}} \quad (4)$$

式(4)中,Q为直流电单耗,kW·h/t,V为槽电压,V;q为电化当量,3.865 g/(A·h);η_{CE}为电流效率,%。由式(4)可得,槽电压及电流效率是影响析出铅直流电耗的关键因素。当槽电压较高或电流效

率较低时,直流电耗增加。

电解液中铅离子浓度越高,电解液比电阻增大,槽电压升高,导致析出铅直流电耗增加。为了有效降低铅离子浓度,结合现场生产实际,采用不溶石墨阳极替代铅阳极板,设计方案如图1所示。

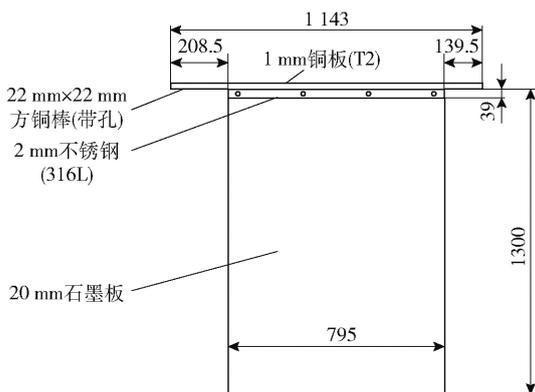
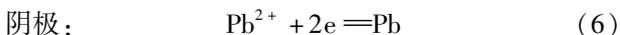
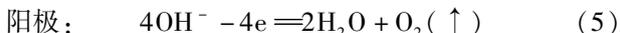


图1 不溶石墨阳极板结构图

采用不溶石墨阳极替代铅阳极板,主要目的是抑制铅阳极中的铅溶解,同时抑制阳极板中Zn、Cu、Sb等杂质元素的微量溶解。电积过程中,石墨阳极只发生析氧而无铅溶解反应,电解液中 Pb^{2+} 在阴极正常析出,从而达到降低电解液中 Pb^{2+} 浓度的目的。不溶石墨阳极的主要成分为碳,随着电积时间延长,能够有效降低电解液中Zn、Cu、Sb等杂质元素的浓度。电积过程中阴、阳极主要发生的离子反应方程式见式(5)~(6)。



1.3 试验设备与分析方法

试验设备主要包括铅电解槽、电解液循环泵、整流及其他辅助设备。电解精炼过程析出铅及铜、锑、铋等微量杂质含量采用电感耦合等离子光谱法(ICP-OES)、滴定法等方法检测分析。

2 结果与讨论

2.1 电流强度对降低铅离子浓度的影响

将制作好的阴极板与不溶石墨阳极板装入电解槽内,控制同心极距为110 mm。接通直流电,电流密度控制为 $140 \sim 170 \text{ A/m}^2$,电解液添加剂种类及用量与系统铅电解精炼一致。单槽电解液循环量为 $40 \sim 50 \text{ L/min}$,电解液温度 $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。每4 h调整一次电积槽电流强度,在不同电流强度下电积24 h。考察电流强度对铅离子浓度的影响,试验结果如图2所示。

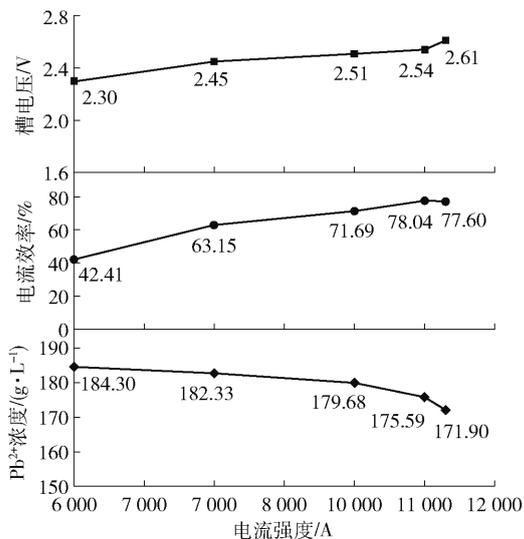


图2 不同电流强度与槽电压、电流效率、铅离子浓度的关系图

分析图2可得,随着电流强度增大,阴极附近铅离子反应速率加快,电解液中铅离子浓度降低速率提高;当电流强度达到11000 A后,继续提高电流强度,铅离子降低速率减慢。由于铅离子在阴极附近还原速率加快,受浓差极化效应及离子扩散的影响,电解液中铅离子浓度降低速率会逐渐减慢。故选择11000 A作为最佳电流强度。

2.2 电解液循环量对降低铅离子浓度的影响

控制电流强度为11000 A,调整电解液不同循环量电积24 h,添加剂种类、用量与系统铅电解精炼一致,考察电解液循环量对铅离子浓度的影响,试验结果如图3所示。

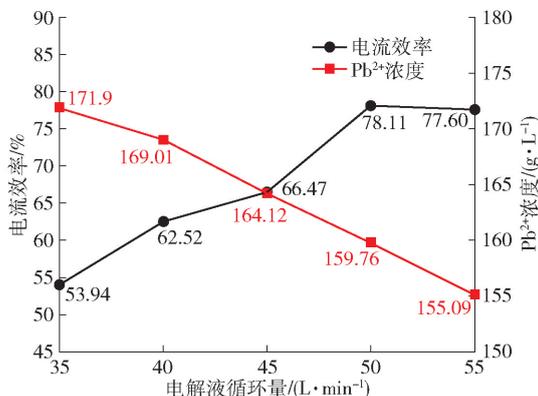


图3 不同电解液循环量与铅离子浓度、电流效率关系图

分析图3可得,电解液循环量越大,电解液中铅离子浓度降低越明显,这是因为低循环量会使电解液中铅离子及电流分布不均匀,阴极周围的铅离子被快速还原,离阴极较远的铅离子难以及时得到电子被还原。故选择 50 L/min 作为最佳电解液循环量。

2.3 电积时间对降低铅离子浓度的影响

控制电流强度为 11 000 A, 电解液循环量为 50 L/min, 添加剂种类、用量与系统铅电解精炼一致, 考察电积时间对铅离子浓度的影响, 试验结果如图 4 所示。

分析图 4 可得, 随着电积时间延长, 电解液中铅离子浓度逐渐下降, 阴极析出铅产量增加, 但当电积时间达到 120 h 后, 铅离子降低速率减慢。这是因为随着电积时间延长, 电解液中铅离子浓度降低, 反应驱动力减小。故选择 120 h 作为最佳电积时间。

2.4 不溶石墨阳极电积法对析出铅质量的影响

采用不溶石墨阳极替代铅阳极板, 析出铅的化

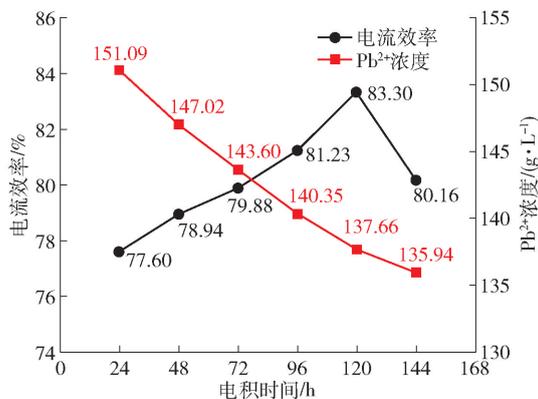


图 4 不同电积时间与铅离子浓度、电流效率关系图
实验结果见表 4。

表 4 析出铅中杂质金属品位

%

元素	Cu	Bi	Ag	As	Sb	Sn	Fe	Cd	Ni	Zn
常规电解	0.000 20	0.000 60	0.000 1	0.000 2	0.003 8	0.000 2	0.000 2	0.000 05	0.000 05	0.000 2
1#析出铅	0.000 23	0.000 53	0.000 1	0.000 2	0.000 4	0.000 2	0.000 2	0.000 05	0.000 05	0.000 2
2#析出铅	0.000 24	0.000 54	0.000 1	0.000 2	0.002 3	0.000 2	0.000 2	0.000 05	0.000 05	0.000 2
3#析出铅	0.000 27	0.000 48	0.000 1	0.000 2	0.003 0	0.000 2	0.000 2	0.000 05	0.000 09	0.000 2

分析表 4 可得, 电积析出铅化学质量优于常规电解析出铅, 其中杂质铋元素品位下降明显。由于电积过程石墨阳极板只发生析氧反应, 不会引入铋元素, 电解液中铋离子浓度逐步下降, 阴极析出铅中铋含量减少, 其他杂质元素无明显变化, 可以进行最终精炼。

根据以上单因素试验分析, 在电流强度为 11 000 A、电积时间为 120 h、电解液循环量为 50 L/min 条件下进行重复验证试验, 铅离子浓度平均下降 14.9 g/L。

3 经济效益

本次试验采用不溶石墨阳极替代铅阳极板, 共

析出铅 44.59 t。结合生产实际, 不溶石墨阳极电沉积法与传统硫酸沉淀法的脱铅成本分别见表 5、表 6。

表 5 不溶石墨阳极电积法脱铅成本

种类	单价/元	数量	金额/元
石墨板	1 000	92	92 000
电	0.56	36 634	20 515.04
总成本			112 515.04

分析表 5、表 6 可得, 不溶石墨阳极电积法和硫酸沉淀法的析出铅单位成本分别为 2 523.32 元/t、2 974.69 元/t, 前者比后者降低 451.37 元/t。

表 6 硫酸沉淀法脱铅成本

种类	单价/元	数量	金额/元	备注
硫酸	353.98	25.85	9 150.44	硫酸过量 20%
人工成本			20 000	需人工掏槽
硫酸铅加工成本	620	110.22	68 336.4	硫酸铅按 40% 水分
铅回收率损失	14 513.27	1.9	27 555.52	
析出铅加工成本	178	42.69	7 599.06	直冶费
总成本			132 641.42	

4 结论

大极板铅电解采用不溶石墨阳极替代铅阳极板,能够有效降低电解液中的铅离子浓度,且不溶石墨阳极电积法脱铅与硫酸沉淀法脱铅相比,其析出铅生产成本降低了 451.37 元/t。不溶阳极电积法具有环境友好及工艺简单等优点,为生产中降低大极板铅电解液中铅离子浓度提供了一条新的路径。

但采用不溶阳极电积法工艺,电流效率较低,直流电耗较高;且石墨阳极使用寿命较短,重复使用 25 天以后,石墨板变薄、变软,无法继续使用。实际生产中,控制电解液温度在 45 ~ 50 °C,可以有效抑制石墨阳极表面氧化速率,适当延长使用寿命。

[参考文献]

- [1] 闫琼琼,闫相林. 大极板铅电解过程的工艺控制[J]. 有色冶金节能,2022,38(2):58-60.
- [2] WU Y Z, CHEN Z, YU Q, et al. Preparation of high-purity lead carbonate and lead oxide from spent lead paste [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 372: 133786.
- [3] 邹强. 云南驰宏锌锗大极板铅电解精炼技术引进及思考[J]. 中国有色冶金, 2009, 37(6): 23-26.
- [4] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [5] 陈国发, 王德全. 铅冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [6] 陶景忠. 高电流密度铅电解生产技术条件的控制[J]. 中国有色冶金, 2004, 32(6): 24-26, 3.
- [7] ONICIU L, MURESAN L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition [J]. J Appl Electrochem, 21(1991).
- [8] KRAUSS C J. Cathode deposit control in lead electrorefining [J]. JOM, 1976(28).
- [9] MURESAN L, ONICIU L. On the kinetics of lead electrodeposition in fluorosilicate electrolyte Part I: Inhibiting effect of sodium lignin sulphonate [J]. J Appl Electrochem, 23(1993).
- [10] 巴德[美], 福克纳[美]. 电化学方法原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] 李仕雄, 刘爱心. 铅电解过程中电化学参数的在线控制[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(4): 351-354.

Study on a New Process of Reducing the Lead Ion Concentration in Lead Electrolyte

YAN You, LIU Yong, ZHANG Wenqiang, HU Weiwen, ZHAO Yongjiang

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

Abstract: Lead electrolytic refining is the key process of crude lead purification. The higher the lead ion concentration in the electrolyte, the greater the specific resistance, the higher the DC power consumption, and the higher the production cost. On the premise of not affecting the chemical composition of lead electrolyte, through theoretical analysis, this paper used insoluble graphite anode electrowinning method instead of traditional sulfuric acid precipitation method to reduce the concentration of lead ions in electrolyte. The results show that under the conditions of current intensity of 11 000 A, single cell electrolyte circulation of 50 L/min and electrowinning time of 120 h, the concentration of lead ions in the electrolyte decreases by 14.9 g/L, and the quality of lead precipitation by electrowinning is better than the conventional electrolysis of lead, in which the grade of antimony impurity elements decreases significantly. Compared with the traditional sulfuric acid precipitation method, the cost of lead removal by insoluble graphite anode electrodeposition method is reduced by about 451 yuan/t.

Key words: large polar plate; lead electrolysis; lead ion concentration; insoluble graphite anode electrowinning; current efficiency