

高锑粗铅电解体系下锑的二次富集机制与工艺装备协同优化

苟复新*, 赵涛涛, 吕海洋

河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源

收稿日期: 2026年8月10日; 录用日期: 2026年9月8日; 发布日期: 2026年9月20日

摘 要

近些年铅冶炼进厂杂矿、再生铅固废配比持续走高,粗铅内部锑杂质常年超标,不少批次锑占比突破2.5%。本厂硅氟酸电解精炼产线长期运行后暴露出不少生产难题:电解液铅损耗快、槽内频繁短路、阳极泥结块难以清理,锑大量附着残极反复循环,回收效率偏低。依托厂区十万吨级电解产线开展全流程工业试验,分两步完成现场优化:第一步调整电解液管控、改造压滤装置、加装红外短路预警、加宽阴极板,通过多手段协同削弱高锑带来的副反应;第二步升级残极洗刷设备,采用双道往复刷辊结构,解决硬质锑泥剥离困难的现场痛点。长期现场运行数据显示,整套改造落地后,电解液铅离子稳定维持 $70 \pm 1.5 \text{ g/L}$,阳极泥铅杂质从16.99%降至11.0%,电解电流效率稳定高于93%。即便将除铜粗铅锑含量拉满至2.5%极限负荷,阳极泥锑品位最高能达到 $54.18\% \pm 0.23\%$,实现锑在阳极泥内集中富集。这套改造方案不用提前火法脱锑,可直接用于高锑粗铅规模化生产,给国内同类型铅冶炼企业锑资源化回收提供可落地的现场改造思路。

关键词

硅氟酸电解精炼, 高锑粗铅, 阳极泥锑富集, 电流效率, 设备配套改造

Mechanism of Secondary Antimony Enrichment and Collaborative Optimization of Process & Equipment in Electrolytic System of High-Antimony Crude Lead

Fuxin Gou*, Taotao Zhao, Haiyang Lv

Henan Yuguang Gold & Lead Co., Ltd., Jiyuan Henan

*通讯作者。

文章引用: 苟复新, 赵涛涛, 吕海洋. 高锑粗铅电解体系下锑的二次富集机制与工艺装备协同优化[J]. 冶金工程, 2026, 13(3): 120-127. DOI: 10.12677/meng.2026.133014

Received: August 10, 2026; accepted: September 8, 2026; published: September 20, 2026

Abstract

Complex antimony-bearing lead ores and secondary lead wastes are widely adopted in lead smelters in recent years, pushing the antimony mass fraction of crude lead to over 2.5% in partial batches. The conventional silicofluoric acid electrolysis line of our plant suffered from rapid lead ion consumption, frequent polar plate short-circuit, hardened anode slime and cyclic loss of antimony on residual anodes. Full-scale industrial trials were implemented on a 100,000-ton annual electrolysis line with two phases of optimization. In the first phase, multiple field adjustments including litharge supplementary feeding, filter press pneumatic upgrading, infrared short-circuit alarm and widened cathode plates were carried out to restrain adverse side reactions under high-antimony working conditions. In the second phase, the residual anode washing machine was reconstructed into dual-pass reciprocating brushing equipment to eliminate the difficulty of stripping hard antimony-rich slime. Long-term production monitoring data demonstrate that after comprehensive optimization, the Pb^{2+} concentration of electrolyte is stably controlled at $70 \pm 1.5 \text{ g/L}$, lead impurity in anode slime drops from 16.99% to 11.0%, and electrolytic current efficiency remains above 93%. When treating copper-removed crude lead with antimony mass fraction of 2.5%, the maximum antimony grade of anode slime reaches $54.18\% \pm 0.23\%$, realizing centralized enrichment of antimony in anode slime. This integrated transformation scheme cancels pre-pyrometallurgical antimony removal, and can be applied to large-scale electrolysis of high-antimony crude lead, offering practical on-site renovation references for antimony resource recovery in lead smelting enterprises.

Keywords

Silicofluoric Acid Electrolytic Refining, High-Antimony Crude Lead, Antimony Enrichment of Anode Slime, Current Efficiency, Supporting Equipment Renovation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锑属于国内重点管控战略稀散金属,阻燃材料、半导体元器件、军工特种合金生产均离不开锑原料,提升冶炼流程锑回收水平,既能增加企业经济效益,也能保障国内战略金属供给。最近几年,行业普遍采购低品位共生铅锑矿、废铅再生料配矿,粗铅锑含量逐年上涨,本厂除铜粗铅锑占比常年高于 1.8%,极端生产批次直接达到 2.5%。

目前工厂处理高锑粗铅主要有两条路线:火法提前氧化造渣除锑、硅氟酸湿法电解精炼。火法脱锑需要在高温熔池通入氧化剂,依靠锑更容易与氧结合的特性形成锑渣,但这套工艺能耗很高,锑极易挥发进入烟气造成污染,同时伴随大量金属铅氧化损耗,产出锑渣锑品位偏低,后续提取流程繁琐、金属整体回收率较差[1]-[3]。对比来看,硅氟酸电解全程常温运行,铅金属直收率更高,国内多数铅冶炼厂都在使用该工艺[4]。理想电解状态下,锑不会发生阳极溶解,全部以单质、铅锑合金颗粒留在阳极泥,方便后续集中提取锑[5]。

结合电化学电位数据来看,铅电对 Pb^{2+}/Pb 标准电位 -0.126 V ,锑电对 Sb^{3+}/Sb 电位更正,数值约 $+0.24 \text{ V}$

[6]。静态实验室条件下,通电后只有铅会失去电子溶入电解液,铈不会发生氧化反应。但现场连续生产属于动态工况,一旦粗铅铈含量偏高,阳极表面会快速生成一层致密、附着力极强的铈质钝化泥层[7]。这层泥膜会隔绝电解液与阳极基体接触,槽内浓差极化持续加重,阳极表面局部电位不断正向偏移,达到铈氧化反应区间后,铈同步溶入电解液,彻底打破理想电解平衡[8]-[10]。

这一现象在工业生产中引发了三大痛点:一是阳极泥大量夹带未反应的铅以及物理剥落的铅晶体,导致体系内有效 Pb^{2+} 快速消耗,槽电压升高,电流效率持续恶化;二是受阳极钝化及液相离子分布不均的影响,阴极析出过程极不均匀,极板搭桥连电及板面树枝状偏析现象频发;三是高铈工况下生成的阳极泥网络骨架坚硬,常规的单遍滚刷设备难以提供足够的机械剪切力将其从残极表面彻底剥离,导致大量铈滞留于残极内部返回重熔工序,造成铈的分散流失。目前行业内尚缺乏针对高铈原料的全流程成套解决方案,难以同步兼顾电解的高效稳定生产与战略金属铈的定向二次富集。

2. 试验材料与方法

2.1. 试验原料与基础条件

本次工业试验依托本厂年产 10 万 t 硅氟酸粗铅电解生产线开展,试验所用阳极板均为车间常规除铜粗铅极板。前期调试阶段粗铅铈质量分数控制在 1.27%~1.83%,整套工艺、设备改造完成后,逐步上调原料铈含量至 2.5%,开展极限高铈负荷连续试生产。

电解循环液采用硅氟酸铅搭配游离硅氟酸的基础体系,改造前电解液控制标准: Pb^{2+} 75~85 g/L,游离硅氟酸 90~110 g/L;为保证阴极铅板面结晶平整,选用明胶、木质素磺酸钙复配添加剂,按照每班次阴极铅实际产出量动态调整添加量,添加区间 150~200 g/t 铅。电解槽配套蒸汽换热装置,槽温稳定维持 40℃~50℃;生产电流密度固定 160~180 A/m²,电解液闭路循环流量 20~25 L/min。改造前产线配套单遍滚刷残极清洗设备、普通板框压滤机,阴极板原始宽度 83.8 cm,未布设短路在线监测预警设备。

2.2. 数据采集与分析方法

试验全程分多个生产班次连续现场取样,依靠实测化验数据完成指标统计分析。电解液铅离子浓度借助原子吸收光谱(AAS)设备检测;阳极泥内部铅、铈元素含量采用化学滴定法标定;电解电流效率由产线中控微机自动记录;残极表面泥层残留情况通过现场肉眼观察、取样称重综合评估洗刷洁净程度。

3. 结果与讨论

3.1. 高铈负荷对原工况电解体系的破坏性影响

粗铅内部铈杂质会从多方面干扰硅氟酸粗铅电解稳定运行,现场观察到的异常现象随原料铈含量升高逐步加重。试验初期使用低铈粗铅,电解液成分、槽电压、电流效率、阴极铅板面状态均保持稳定;随着进厂粗铅铈含量持续提升,槽电压波动变大、阴极结晶凹凸不平、阳极泥铅杂质上涨、槽面短路频次明显增多。

结合现场残极拆解观察,粗铅铈质量分数达到 1.3%时,阳极表面会生成一层暗色硬质泥层,附着力远高于普通阳极泥,常规单次刷洗很难清理干净。随着电解时长增加,泥层持续增厚,局部出现板结开裂。该泥层并非单纯铅溶解残留物,而是金属铈、铅铈合金、低价铈氧化物相互交织形成的致密混合层。

对照图 1 现场连续 7 个班次检测数据,原料铈升高后电解液铅离子持续下降。未采取任何补铅调控手段时,粗铅铈从 1.27%提升至 1.87%,电解液铅离子从 71 g/L 下跌至 45 g/L。原因在于阳极表面钝化泥层阻隔电解液接触基体,铅正常溶解过程受阻,液相铅得不到有效补充。电流效率同步随铈负荷上涨持续走低,低铈原料阶段效率稳定 93%以上,铈负荷拉满后最低仅 88.5%。效率下滑主要有三点诱因:阳

极钝化抬升槽电压,无效耗电增加;阴极板面生成锑铅枝晶凸起,诱发局部短路;电解液铅离子不足,阴极析出稳定性变差,产出铅结晶疏松粗糙。

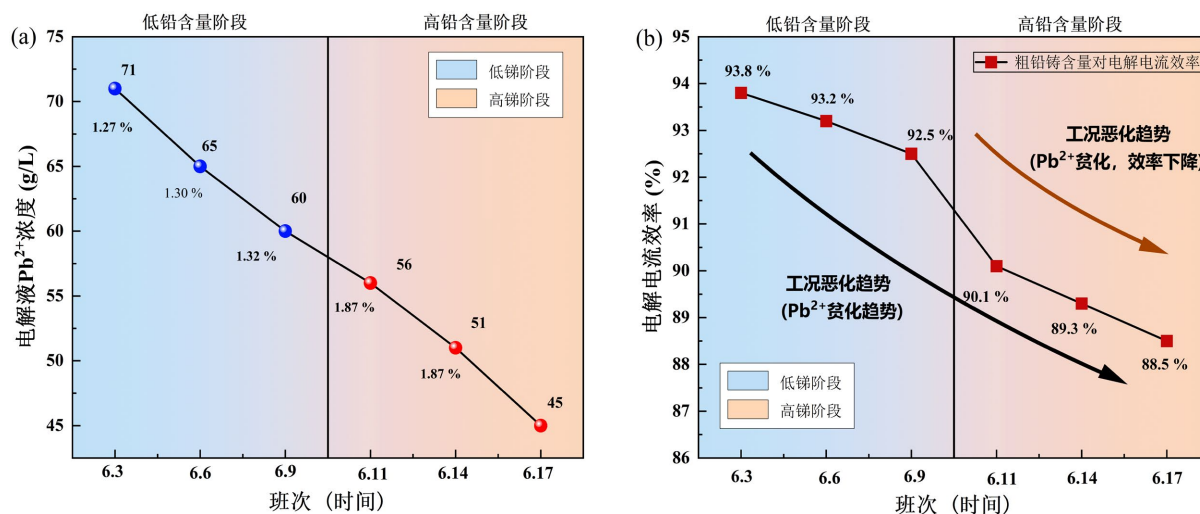


Figure 1. Data analysis of unoptimized electrolysis of high-antimony crude lead ((a): Effect of antimony content in crude lead on Pb^{2+} concentration in electrolyte; (b): Effect of antimony content in crude lead on electrolytic current efficiency)

图 1. 未优化高锑粗铅点解数据分析((a): 粗铅含锑对点解液 Pb^{2+} 浓度影响; (b): 粗铅含锑对电解电流效率的影响)

阳极泥化验结果显示,高锑工况下阳极泥含铅最高可达 16.99%,大量未溶解铅颗粒被泥层物理包裹进入压滤系统,既降低铅金属直收率,也会稀释阳极泥内锑品位,不利于后续锑回收。同时部分锑随阳极界面电位偏移溶入电解液,优先在阴极析出结瘤,进一步加剧极板短路问题。

综合全部现场数据能够判断,粗铅锑质量分数 1.8%是本套电解产线稳定运行的临界值,锑含量超过该数值后,阳极钝化、电解液铅贫化、阴极短路、锑循环流失四类问题同步爆发,依靠常规人工调整工艺参数无法恢复产线稳定,必须同步调整电解液管控、优化极板电场、升级残极清洗设备。

3.2. 电解液离子稳态调控与铅夹带抑制

针对高锑原料带来的电解液铅持续损耗、阳极泥夹带大量铅杂质两大现场难题,车间同步落地三项调控措施:黄丹按需补铅、缩短电解周期、压滤机增设高压吹扫,整套方案核心思路不是降低进厂原料锑含量,而是在高锑负荷下稳住电解液离子平衡,减少阳极泥裹挟铅,提升产线对高锑杂质的耐受能力。

结合图 2 指标对比,持续定量补加高纯度黄丹后,电解液铅离子浓度得到有效管控。改造前铅离子随锑含量上涨持续下滑,优化后稳定维持在 70~71 g/L 区间。黄丹溶于电解液游离硅氟酸生成铅离子,能够直接弥补阴极析出消耗的铅,避免液相铅过低引发槽电压上涨、阴极结晶恶化。原有 180h 长电解周期会让阳极泥层增厚至 3~5 mm,板结严重;缩短至 144 h 后,泥层最大厚度控制在 2 mm 以内,传质阻力大幅降低,阳极钝化程度减弱,同时减少铅颗粒被泥层包裹的总量。压滤机高压吹扫改造主要回收滤饼缝隙内夹带的富铅电解液,原有设备仅依靠进料压力过滤,滤饼留存大量含铅液相,增设高压空气吹扫后,电解液回流循环槽,阳极泥含铅量从 16.99%降至 11%。

三项措施同步投用后,产线运行稳定性明显恢复,电流效率从不足 90%回升至 92%以上,每生产一吨阴极铅直流电耗降低 12~16 kWh。电解液平衡稳定后,阳极泥铅杂质占比下降,不再过度稀释锑品位,也减少了液相游离锑离子,阴极锑瘤、枝晶生长速度放缓,槽面短路频次小幅下降,为后续极板改造、短路在线监测打下稳定生产基础。

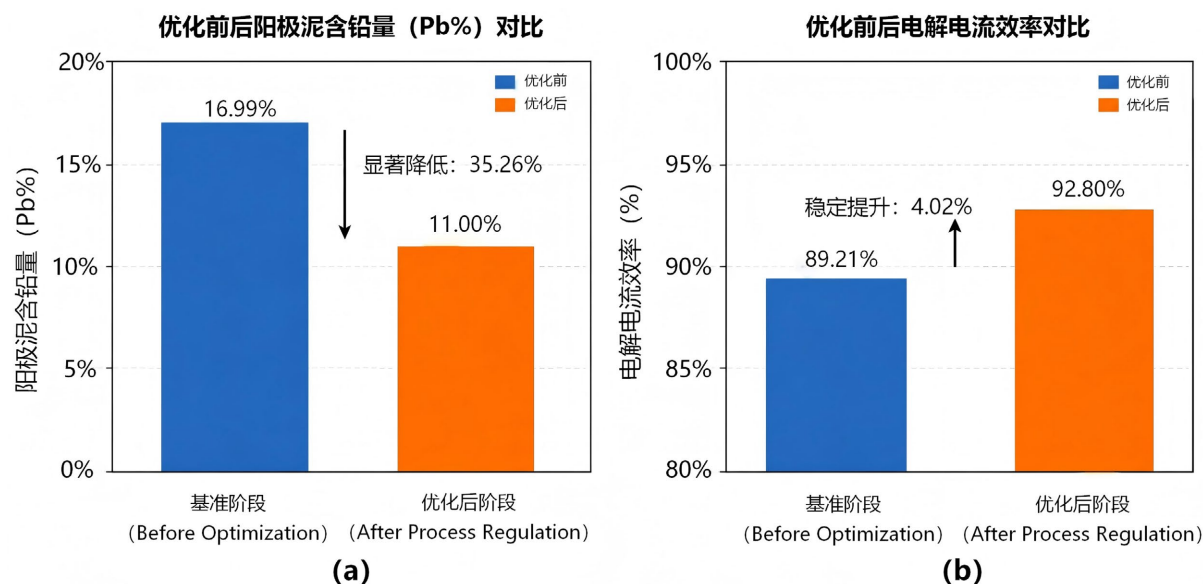


Figure 2. Analysis of key process indicators before and after process parameter regulation ((a): Comparison of lead content in anode slime before and after optimization; (b): Comparison of electrolytic current efficiency before and after optimization)

图 2. 工艺指标调控前后关键指标分析((a): 优化前后阳极泥含铅对比; (b): 优化前后电解电流效率对比)

3.3. 极板空间结构优化与电场偏析治理

电解液指标稳定后, 高锑工况依旧存在阴极结晶不均、边缘枝晶频发、槽面短路多的问题, 根源是阴极板面电流分布不均衡。为此车间同步加宽阴极板、全线布设红外短路在线预警装置, 优化极板间电场, 缩短短路故障处置时长。

改造前阴极板宽度 83.8 cm, 阴阳极侧边极距偏小, 电力线集中在极板边缘, 高锑电解液内锑离子优先在高电流区域析出, 形成 5~15 mm 硬质铅锑凸起瘤体, 持续生长后直接搭接相邻阳极, 造成持续性短路。依靠人工逐槽巡检很难第一时间发现短路, 故障持续时间长, 持续损耗电能、压低电流效率。红外预警设备依托极板短路局部异常升温产生的温差信号 24 h 不间断扫描, 出现高温异常立刻声光报警并精准定位故障槽、故障极板, 岗位人员可快速到场处理, 改造后持续性短路频次下降 70% 左右。

阴极板单边拓宽 0.35 cm 至 84.5 cm 后, 阴阳极侧边极距差值缩小, 边缘电流集中现象得到缓解。现场拆解阴极板可见, 改造前边缘大面积锑瘤完全消失, 板面结晶平整均匀, 从根源减少枝晶生成。

对照图 3 五个完整电解周期运行数据, 未改造基准工况电流效率波动幅度接近 2 个百分点, 最低仅 89.2%; 同步完成两项装备改造后, 五个周期电流效率分别达到 93.18%、93.91%、94.0%、94.1%, 整体平稳上升, 全部稳定在 93% 以上, 波动不足 0.9 个百分点。电解液调控、阴极板加宽、红外在线预警三者形成配套优化体系, 分别解决离子失衡、电流集中、偶发短路三类问题, 产线抗杂质冲击能力大幅提升, 具备承受 2.5% 超高锑粗铅投料的运行条件。

3.4. 梯度投料下的锑二次富集动态响应

电解液、极板电场全部优化到位, 产线能够长期稳定运行后, 车间开展梯度提锑极限试验, 逐步将除铜粗铅锑含量从 1.8% 提升至 2.0%、2.2%, 最终拉满至 2.5%, 分批次取样检测阳极泥锑品位, 梳理原料锑与阳极泥锑品位的对应关系, 分析锑在阳极、电解液、残极三处的分配流向。

结合图 4 线性拟合结果, 阳极泥锑品位随粗铅锑含量同步上升, 二者线性相关性极强, 拟合公式如下, 相关系数 0.95。

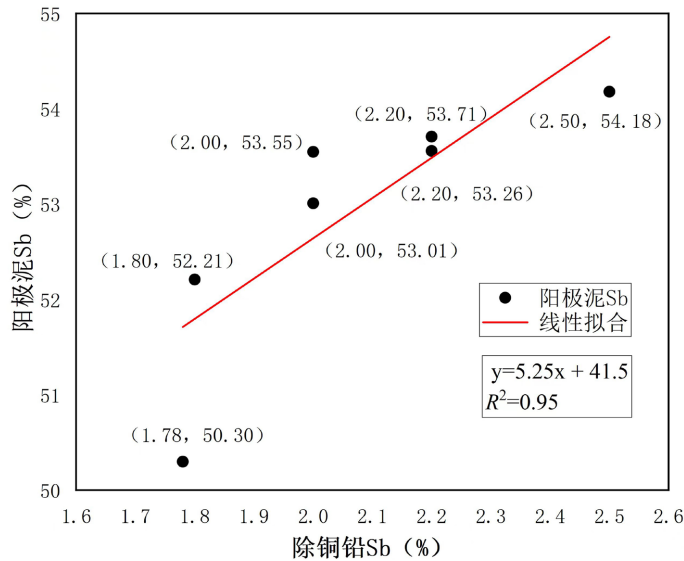


Figure 3. Effects of widened cathode plate and infrared short-circuit monitoring on electrolytic current efficiency
图 3. 阴极板加宽及红外短路监测对电解电流效率的影响

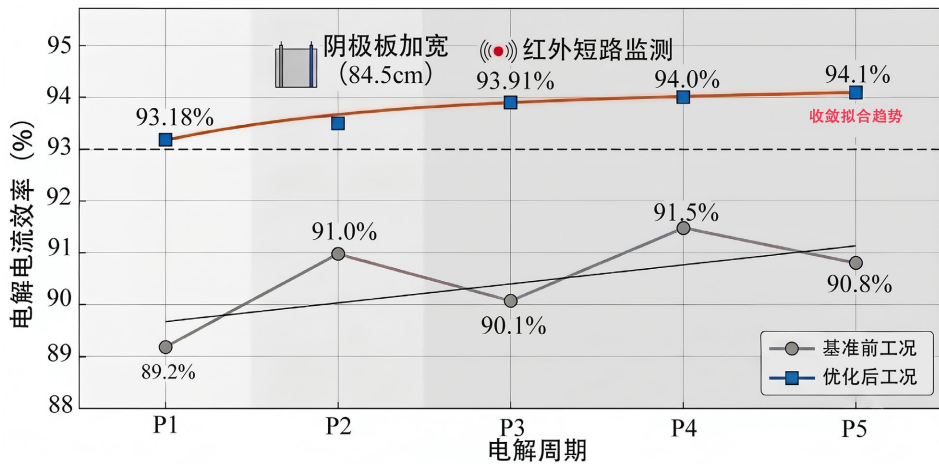


Figure 4. Response relationship between gradient increase of antimony content in crude lead and antimony grade of anode slime
图 4. 粗铅锑梯度提升与阳极泥锑品味响应关系图

$$y = 5.25x + 41.5$$

分梯度实测数据：粗铅锑 1.78%，阳极泥锑 50.30%；锑 1.80%对应 52.21%；锑 2.00%两组平行样 53.01%、53.55%；锑 2.20%对应 53.56%、53.71%；极限 2.5%锑原料工况下，阳极泥锑最高 54.18%，原料锑每提升 0.1 个百分点，阳极泥锑品位平均上涨 0.525 个百分点，富集规律稳定可控。从锑物料分配角度解释该变化：改造前阳极钝化严重、残极清洗不彻底，一部分锑溶入电解液在阴极析出，一部分粘附残极回流火法，只有少量留在阳极泥；整套优化措施落地后，阳极浓差极化减弱，锑阳极溶出副反应大幅减少，液相游离锑占比极低；残极清洗设备同步升级后，板面锑泥基本完全剥离，原料带入系统的锑绝大部分留存阳极泥，两条锑流失通道基本关闭，因此阳极泥锑品位随原料锑同步线性上涨。2.5%超高锑负荷全程生产期间，电流效率稳定维持 93%上下，槽电压无异常抬升，阴极板面无大面积锑瘤，产线无需降负荷、停机清槽，证明这套配套优化体系适配高锑粗铅规模化生产，在不增加电耗、不降低电解

产能的前提下,实现铈在阳极泥内集中富集,高铈低铅阳极泥可直接送入铈提取工序,缩短后续冶炼流程,降低辅料消耗,提升企业铈回收经济效益。

3.5. 洗刷装备升维与微观剥离效率分析

前文电解液、极板优化仅能实现铈向阳极泥转移,若残极表面硬质铈泥无法彻底剥离,铈依旧随残极回流火法熔炼,无法形成完整富集回收闭环。原有单遍滚刷清洗设备机械剪切力不足,难以处理高铈工况下交联硬化的阳极泥层,为此车间对残极洗刷机进行全自动双遍加密滚刷升级改造,对比改造前后残极外观、阳极泥剥离率,分析设备结构调整对硬质泥层的破碎、剥离作用。

改造前单遍洗刷流程仅单次刷辊冲刷、单路低压水喷淋,机械摩擦力不足以破碎交联硬化的铈泥网络,现场观察洗刷后残极大面积附着 1~2 mm 厚铈泥结块,阳极泥整体剥离率仅 78.0%,剩余 22%含铈泥渣随残极返回熔炼,铈在火法、湿法工序持续无效循环,拉长回收周期、压低综合铈回收率。本次设备改造从机械摩擦、喷淋风干流程同步升级:一是单次冲刷改为双遍往复滚刷,延长刷毛与残极板面摩擦接触时长;二是加密尼龙刷辊丝,增加单位面积摩擦点位,强化硬质泥层破碎效果;三是增设多路高压穿透喷淋管路,搭配大流量热风风干单元,形成“双遍刷辊破碎+高压水冲缝隙细泥+强风干燥除渣”一体化闭路洗刷流程。

图 5 可以看出,改造后残极板面肉眼无可见泥层结块,整体光滑洁净,基本实现零泥附着。定量统计剥离率数据,改造后阳极泥剥离率由 78.0%提升至 99.2%,几乎全部含铈泥渣从残极剥离进入压滤系统。

该设备改造补齐高铈粗铅电解铈富集流程最后一环:前端电解液调控实现铈由阳极基体向表面泥层转移,极板电场优化保障电解系统稳定长周期运行,末端洗刷设备升级彻底切断铈随残极回流的流失通道,构建完整闭环式铈二次富集工艺装备协同体系。整套方案可稳定将原料铈集中至阳极泥,阳极泥铈品位稳定突破 50%、峰值 54.18%,铅杂质稳定控制在 11%以内,同步保障阴极铅高效稳定产出,为行业同类高铈粗铅原料处理提供可直接落地的工业化成套技术方案。

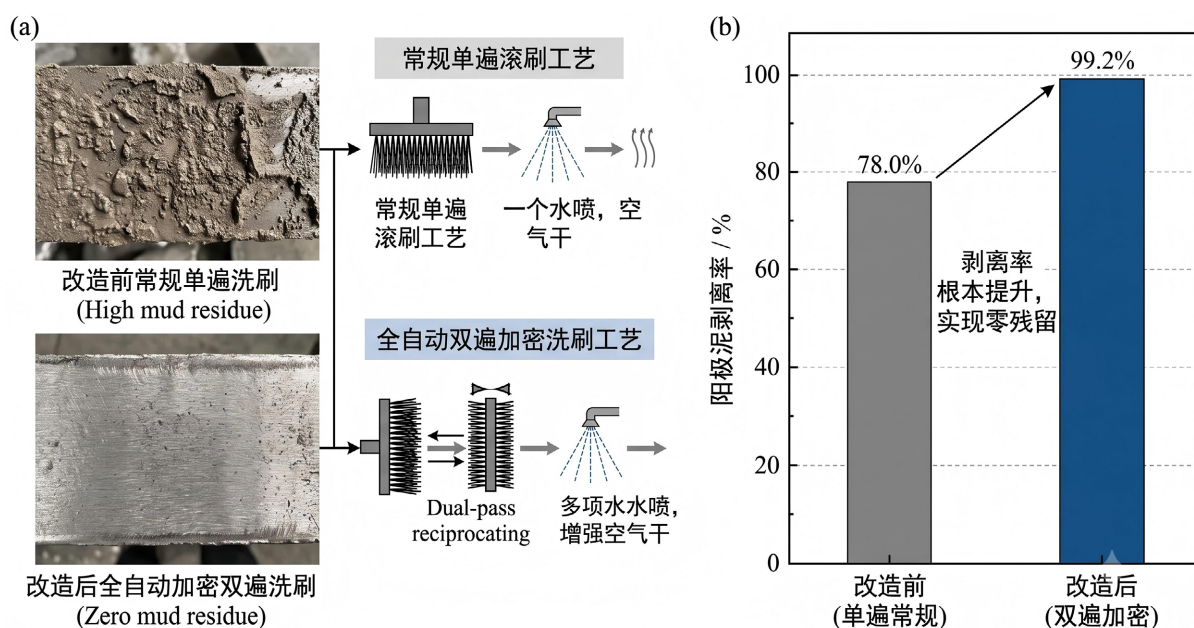


Figure 5. Comparison of performance and process of residual anode washing machine before and after equipment modification
图 5. 设备改造前后残极洗刷机性能及流程对比

4. 结论

粗铅锑质量分数 1.8% 是该硅氟酸电解产线稳定运行的临界阈值。粗铅锑含量超过该阈值, 阳极易快速生成致密钝化泥层, 电解液铅离子浓度降低, 阳极泥夹铅升高, 电解电流效率下降, 锑附着残极不断循环, 无法集中回收。通过黄丹补铅、缩短电解周期、压滤系统气动改造, 辅以加宽阴极板、红外短路在线预警的综合调控手段, 改善槽内传质与极间电场分布。改造后电解液铅离子稳定保持 70 g/L, 阳极泥铅杂质降至 11%, 电流效率长期维持 93% 以上, 生产波动明显减小。该优化体系可接纳锑质量分数最高 2.5% 的高锑粗铅, 阳极泥锑品位随原料锑含量线性提高, 最高 54.18%, 实现锑二次富集(锑由粗铅基体转移富集至阳极泥)。残极洗刷机改为双遍加密往复滚刷, 硬质高锑阳极泥剥离率由 78.0% 提升至 99.2%, 残极无明显泥渣残留, 阻断锑随残极回流火法工序的流失通道, 形成锑资源回收闭环。本工艺-设备一体化改造无需火法预除锑, 适用于高锑粗铅规模化电解; 在稳定产能、保证阴极铅品质的同时回收战略金属锑, 可为国内铅冶炼企业处理同类原料提供工业参考。

参考文献

- [1] Ling, H., Malfliet, A., Blanpain, B. and Guo, M. (2022) A Review of the Technologies for Antimony Recovery from Refractory Ores and Metallurgical Residues. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **45**, 200-224. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2132946>
- [2] Fan, K., Wang, X., Kong, X., Liu, D., Yang, B. and Li, B. (2024) Efficient Disposal of Lead Anode Slime for Green Separation and Recycling of Hazardous Materials As, Sb, and Te. *Journal of Cleaner Production*, **452**, Article 142151. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142151>
- [3] Fan, K., Wang, X., Kong, X., Li, B., Yi, J., Yang, B., et al. (2024) Oxidation Transformation and Vacuum Separation for Direct Preparation of Antimony Trioxide Products from Lead Anode Slime. *Separation and Purification Technology*, **338**, Article 126519. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126519>
- [4] Yang, J. and Wu, Y. (2014) A Hydrometallurgical Process for the Separation and Recovery of Antimony. *Hydrometallurgy*, **143**, 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.002>
- [5] Chen, C., Li, Y., Yang, H., Xu, B. and Ma, J. (2024) Clean and Efficient Separation of Pb-Sb Alloy by Vacuum Gasification—Fractional Condensation. *Vacuum*, **225**, Article 113231. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113231>
- [6] Gao, Y., Zhao, Z., Wu, Y., Chen, X., Xie, H., Wang, D., et al. (2022) Separation of Antimony from Lead-Antimony Alloy by Molten Salt Electrolysis. *Separation and Purification Technology*, **299**, Article 121700. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121700>
- [7] Fu, B. and Qiu, K. (2018) Vacuum Dynamic Oxidation Process for Separating Pb-Sb Alloy. *Vacuum*, **149**, 319-323. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.018>
- [8] Brecka, G., Hein, K., Lange, H.J. and Paschen, P. (1997) A Pyrometallurgical Alternative: The Refining Electrolysis of Lead and Solder. *JOM*, **49**, 62-64. <https://doi.org/10.1007/bf02914881>
- [9] 李阔, 徐瑞东, 何世伟, 等. 采用碱性加压氧化浸出从高锑铅阳极泥中脱除砷锑[J]. 中国有色金属学报, 2015(5): 1394-1402.
- [10] 聂晓军, 陈庆邦, 刘如意. 高锑低银铅阳极泥湿法提银及综合回收的研究[J]. 广东工学院学报, 1996(4): 55-61.