

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.11.003

大极板高电流密度锌电积片铅控制技术

兰国辉,付光,吴芳,陈波

(云南驰宏锌锗股份有限公司,云南 曲靖 655011)

摘要:对复杂高锗原料 3.2 m²大极板高电流密度锌电积的实际生产现象进行分析,系统研究电解过程中除锌片外观因素外电解液澄清度、电解液杂质元素含量、电解液流转过程 Pb 的分布及电流密度对锌片含 Pb 的影响。根据研究分析结果,主要从抑制阳极板中铅的溶解速度和改善电解液中铅的沉降效果等方面采取一系列措施,达到降低锌片含 Pb 的目的,锌片 Pb 控制技术的研究与实践可以为行业提供借鉴。

关键词:大极板高电流密度;锌电积;复杂高锗原料;锌片含 Pb;超电压;枝晶状锌

中图分类号:TF813

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)11-0014-06

Pb Control Technology for Large Plate High Current Density Zinc Electrodeposition

LAN Guohui, FU Guang, WU Fang, CHEN Bo

(Yunnan Chihong Zn & Ge Co., Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: The actual production phenomenon of high current density zinc electrodeposition of 3.2 m² large plate with complex high germanium material was analyzed. The influences of electrolyte clarity, impurity content in electrolyte, distribution of Pb in the electrolyte flow process, and current density on Pb content in zinc sheet Pb were studied. Based on the exploration and analysis, a series of measures were taken to reduce the lead content in zinc sheets, mainly from the aspects of inhibiting the dissolution rate of lead in anode plates and improving the settling effect of lead in electrolyte. The research and practice of zinc sheet Pb control technology can provide reference for the industry.

Key words: large plate high current density; zinc electrodeposition; complex high germanium containing raw materials; zinc sheet contains Pb; overvoltage; dendritic zinc

某厂采用常规的湿法炼锌工艺,原料经过焙烧、浸出和净化后送至电解,产出的阴极锌片剥离后送至熔铸铸锭。锌电解分 A、B 两列共 110 个电解槽,每列 55 个槽,采用 3.2 m²大极板。目前国内冶炼厂采用 3.2 m²大极板电解的电流密度基本都在 500 A/m²以下^[1-3]。近年来,某厂积极响应国家号召,通过科技赋能,解决了复杂高锗原料锌电积生产上的系列瓶颈问题,电流密度提升至 530 A/m²左

右,使冶炼产能进一步释放。生产中电解锌片(以下简称锌片)铅含量上升通常会使熔铸不能产出合格的 0[#] 锌锭,以往电解生产中锌片含铅升高大多是由于锌片外观质量差而导致阳极泥夹杂量变大。随着电流密度的提升,生产中出现一个异常现象:锌片外观通常较好、比较光滑,但是锌片含铅升高伴随着槽面泡沫增多的现象。本文针对锌片含铅高的原因进行分析研究并实施系列控制措施,保证锌片含铅满

收稿日期:2023-06-06

基金项目:云南省重大科技专项计划资助项目(202202AB080005)

作者简介:兰国辉(1989-),男,工学学士,工程师;通信作者:陈波(1977-),男,工学学士,工程师

足 0# 锌锭^[4]的生产要求。

1 锌片含铅升高的原因探究

前期生产实践中,锌片中电解沉积的铅量相对稳定^[5-7],锌片含铅升高大多是由于锌片外观质量差,产生枝晶状锌或疏松锌片导致阳极泥夹杂量变大^[8-9],近年来生产中出现锌片外观通常较好,锌片表面光滑但是锌片含铅升高伴随着槽面泡沫增多的现象。

1.1 溶液澄清度对锌片含铅的影响

通常刚清完槽时溶液比较浑浊,溶液中阳极泥悬浮物比较多,取电解槽进出口溶液进行对比分析,结果如表 1 所示。从表 1 可知,电解槽中电解液存

在出口比进口高的现象,考虑蒸发量因素后,废液中过滤后含 Pb 变化与清槽关系比较大,随着清完槽后时间的延长,进出口废液中过滤后的含 Pb 差值逐渐降低,溶液变得澄清。主要原因是阳极板溶解速度随着清完槽后时间的延长阳极板逐渐镀膜完成,腐蚀溶解速度逐渐变慢。

取锌片对比分析溶液中悬浮物情况对锌片含铅的影响,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,上周期清过槽的 B8# 和 B11# 比未清过槽的 B19#、A12#、B12# 锌片含铅高,B12# 槽距离上次清理间隔时间是最长的,锌片含铅相对最低,由此可以推测清槽或其他原因导致电解液浑浊都会使锌片含铅升高。

表 1 电解槽进出口溶液含 Pb、Mn 对比

Table 1 Comparison of Pb and Mn content in inlet and outlet solutions of electrolytic cell/(mg·L ⁻¹)						
清槽时间	槽号	Pb(未滤)	Pb(滤)	体积蒸发 0.4% Pb 理论值(未滤)	体积蒸发 0.4% Pb 理论值(滤)	Mn
4 月 6 日	4# 进	2.098	0.49	—	—	6 055
	4# 出	3.51	1.13	2.11	0.49	5 790
3 月 30 日	44# 进	1.85	0.48	—	—	5 844
	44# 出	1.89	0.71	1.86	0.48	5 774
3 月 24 日	55# 进	2.02	0.53	—	—	5 779
	55# 出	1.49	0.59	2.03	0.53	5 727
冷却后液溜槽	1.69	0.47	—	—	—	

表 2 锌电积片含铅分析结果

Table 2 Analysis results of lead content in zinc electrodeposition tablets			
槽号	Pb/%	清槽时间	取槽时间
A12#	0.002 6	3 月 9 日	3 月 17 日
B8#	0.003 2	3 月 16 日	3 月 17 日
B11#	0.003 0	3 月 16 日	3 月 17 日
B12#	0.002 4	3 月 1 日	3 月 17 日
B19#	0.002 8	3 月 7 日	3 月 17 日

1.2 溶液中锰含量控制对锌片含铅的影响

近年溶液中氯含量在系统中达到平衡^[10],基本保持在 200~400 mg/L,而为了保证阳极板的镀膜效果、降低阳极板溶解速度,主要是采用将电解系统中锰离子逐步提升到 5 g/L 左右^[11],统计新液和废电解液锰含量、溶液锰贫化值、锌片含铅的变化趋势,结果如图 1~3 所示。可以看出锰贫化量与锌片

含铅存在相应的正向相关波动。

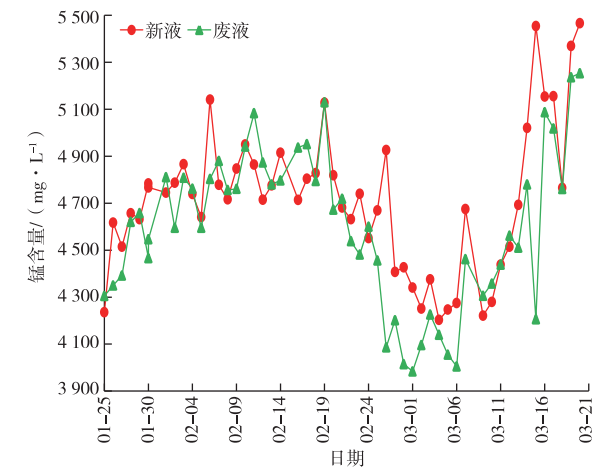


图 1 新液和废液锰含量变化趋势曲线
Fig. 1 Trend curves of manganese content in fresh and waste liquids

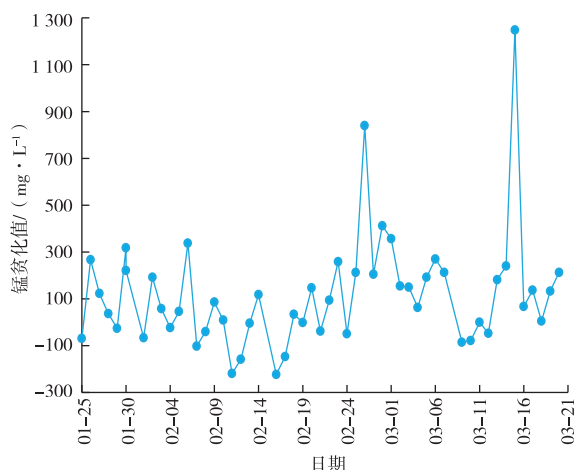


图2 溶液锰贫化值变化趋势曲线

Fig. 2 Trend curves of manganese dilution value in solution

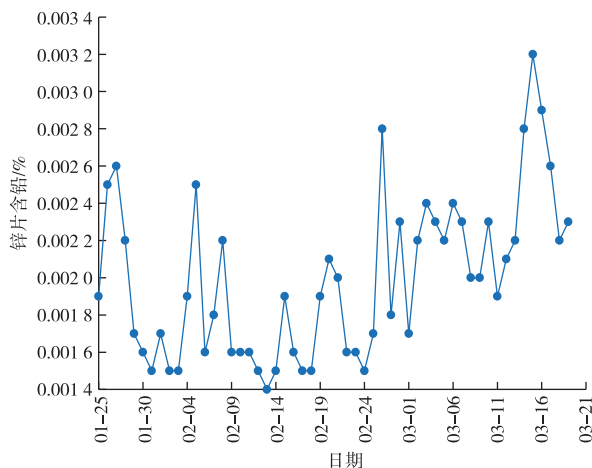


图3 锌电积片含铅变化趋势曲线

Fig. 3 Trend curves of lead content in zinc electrodeposition sheets

综合分析原因,在提升初期,由于系统中锰离子平衡被打破,废电解液需要等新液补入后带入锰离子才能逐步提升电解系统锰含量,期间有个时间差,致使废电解液含锰量上升滞后,这段时间内锰贫化程度相对变大,使得电解系统中阳极泥生成量增多,从而出现溶液悬浮物多、浑浊的现象;另外锰持续提升后,阳极镀膜得到改善,同时一定程度使氧超电压发生改变^[12-14],析出氧气速度也改变,槽面泡沫增多,氧气析出速度加快后搅动溶液,使得澄清恶化。但从槽电压数据看不足以体现这个现象,可能是析氧电压改变的量不足以抵消溶液悬浮阳极泥增加的量。溶液中悬浮阳极泥增多后,使溶液未过滤铅升高,同时溶液中二氧化锰对溶液中其他杂质离子的

吸附性增强,改善锌片外观质量,但溶液中悬浮颗粒增多后使含铅颗粒附着阴极增多,使锌片外观呈密集气泡状,形成外观好但是锌片含铅高的现象。

1.3 溶液中砷、锑含量对锌片含铅的影响

在生产中由于考虑成本和进一步优化工艺过程,对净化的温度和锌粉单耗做了些许调整,新液中的砷和锑净化效率有所改变;另外由于系统中溶液F含量的上升使得锌片剥离困难,为改变锌片剥离状况,采取从电解槽中添加酒石酸锑钾。上述两方面原因导致电解系统中砷和锑都不同程度地增加。

从表3可以看出,新液中砷和锑呈逐步升高趋势,锌电解中由于砷和锑的存在危害比较大,含量过高很容易导致锌电解过程出现烧板、长枝晶状锌、长粒子状锌等症状的出现。

表3 新液中砷、锑分析结果

Table 3 Analysis results of arsenic and

元素	antimony in new solution / (mg · L ⁻¹)		
	1月	2月	3月
As	0.009 0	0.012 3	0.038 1
Sb	0.009 8	0.009 4	0.028 9

过滤废液后分析废电解液滤渣中砷、锑含量,分别为0.14%、0.01%,从分析结果可以看出,在溶液中部分砷、锑以固体颗粒形态存在。

通过使用X射线光电子能谱(XPS)分析实际生产中的锌片证实了锌片外观较好,但阴极锌片依然有锑的沉积(图4)。

改变溶液中砷、锑含量的比例开展小电解模拟试验,其锌片外观如图5所示。在试验中模拟了只改变电解液中砷、锑含量变化对锌片外观的影响,与生产上实际情况基本吻合。由此推断当新液中砷、锑微量增高后还未达到明显烧板的极限浓度,会使电解过程出现些许异常,电流效率降低,极板间泡沫增多,同时电解液中砷、锑增加后以固体形态存在,部分形成胶体悬浮物,使电解液更加浑浊,导致溶液中含铅阳极泥增多;结合上文提到的锰升高后溶液中二氧化锰增加改善了砷、锑对电积的影响,外观得到进一步改善,但恶化溶液澄清情况,使锌片铅升高。

1.4 电流密度对锌片含铅的影响

通过取样分析电积液铅含量和理论计算比较电流密度的改变对溶液含铅的影响。从表1可以看出,电解进出口溶液体积蒸发减少0.4%左右,对溶液铅含量影响可忽略,每个电解槽出口可溶铅平均增加0.50 mg/L,则每小时除进入锌片外的Pb溶解量为2 490 g。某厂生产实践中电流密度为430 A/

m²时,电流效率 90%,锌片含铅稳定在 0.0020%左右,每小时溶解 Pb 量约为 378.85 g。在产能提升过程中,将电流密度提升至 530 A/m²,电流效率下降至 86.92%,锌片含 Pb 上升至 0.0025%以上,每

小时溶解进入锌片的铅含量至少为 563.59 g,通过计算废液铅共增加 0.54 mg/L。计算数据和分析数据相符,由此可证明,电流升高后增加溶液中可溶铅的同时也增加了锌片含铅。

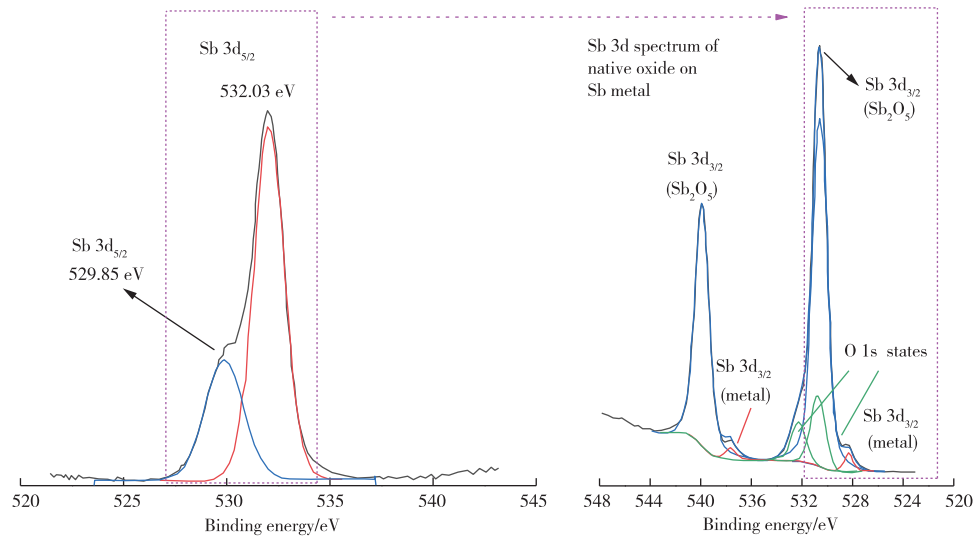


图 4 锌电积片 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of zinc electrodeposition sheet

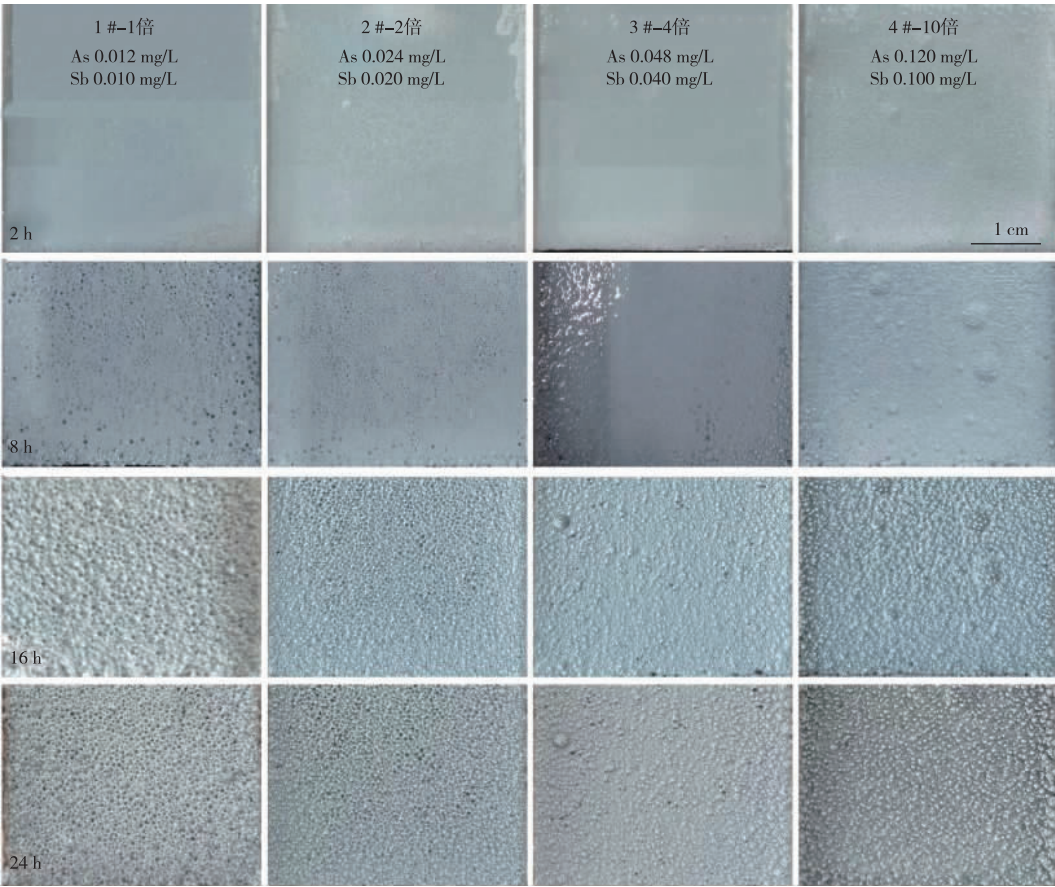


图 5 小电解试验锌片外观

Fig. 5 Appearance of zinc sheet in small electrolysis test

2 降低锌片含铅的改进措施

2.1 改善溶液沉铅效果

通过试验验证了加入碳酸锶后沉降时间对沉铅效果的影响,取样分析溶液流转过程中自然沉降效果,具体结果如表4和表5所示。

表4 废液 Pb 分析结果

Table 4 Analysis results of Pb content in waste liquid

类别	Pb(未滤)/ (mg · L ⁻¹)	Pb(滤)/ (mg · L ⁻¹)	碳酸锶加入量/ (g · L ⁻¹)	时间/ min
冷却后液	0.95	0.15	0.08	—
试验一	1.06	0.19	1	5
试验二	1.10	0.16	1	3

表5 废电解液流转过程各点废液 Pb 含量

Table 5 Pb content in waste electrolyte at each points during the circulation process

位置	Pb/(mg · L ⁻¹)
废液溜槽	1.760
12# 泵出口	1.500
14# 泵出口	1.860
8# 泵出口	1.580
16# 泵出口	1.450

从表4可以看出,加入碳酸锶的点不同对沉降废液 Pb 的效果基本相同,沉 Pb 后时间延长反而降低沉 Pb 效果,使用碳酸锶沉 Pb 后能快速得到物理沉降最佳效果。某厂 14# 废液循环泵位于废液循环池最末端,对比碳酸锶沉 Pb 后的物理沉降,从表5可以看出,废液进入循环池流转,再用循环泵打入冷却后液溜槽后沉积了很大一部分 Pb,说明循环池具备沉 Pb 能力。因此结合表4和表5分析结果推断碳酸锶加入点对沉降离子态的 Pb 影响不大,区别在于碳酸锶加入循环池时,废液被碳酸锶沉 Pb 后经过循环池二次物理沉降后才进入电解槽;当碳酸锶加入冷却后液溜槽时,废液被碳酸锶沉降后的二次物理沉降首先发生在电解槽,导致电解槽内含 Pb 整体变高,而且沉降后仍然在电解槽内,阳极泥量增多,电解槽内还会由于其他因素变化或清槽搅动,使得阳极泥再次进入废液使溶液变得浑浊。

根据以上分析,通过将碳酸锶加入点从冷却后液溜槽改至废液循环池,减少电解槽阳极泥量,避免沉降后又再次进入系统;适当降低电解槽流量,增加电解槽内铅的沉降贫化,降低含铅颗粒扩散至阴极。

2.2 降低溶液中铅的生成速度

从表1可以看出,随着清理完阳极板入槽后时间的延长,阳极板铅的溶解速度逐渐变慢,随着清完

槽后时间的延长,进出口废液中锰贫化逐渐减少,说明刚清理完的阳极板铅溶解速度和镀膜速度都较快,消耗锰量也较多。

通过以上分析,主要从以下几方面进行改进:

1)在满足生产的前提下,适当延长阳极板清理周期或适当降低冲洗阳极板的高压水压力,减少阳极板快速溶解的时间占比;

2)合理控制锰离子^[15-16]含量在 3~6 g/L,同时平稳控制含量变化,杜绝溶液中锰离子跳跃式的变化,另外避免过高的锰含量在增加阳极泥产生量的同时消耗直流电,降低电流效率;

3)使用红外测温仪加强短路板、高温板的查找处理力度,杜绝短路或温度过高造成的阳极板溶解。

2.3 优化阳极板投入

根据生产实际情况及生产经验,新阳极板投入初期,阳极板处于快速溶解阶段,容易使溶液含铅升高,故通过调整新阳极投入位置,将新阳极统一装入出液端,可减少新阳极投入时阳极溶解造成电解槽内溶液含铅量升高,合理控制新阳极板的投入量并均匀投入,可减少因新阳极板投入引起的废电解液含铅波动,有利于降低锌片含铅。

2.4 降低锌片含铅的其他改进措施

根据以上分析数据,从表1、表5可以发现,Pb 的分布还存在各段流转过程中流转初始段和末尾段废液 Pb 相对中间段较高的现象,分析原因初始段主要是溶液中带入,末尾段主要是 Pb 沉降到底部后流至末端沉积。

针对以上分析可改进循环池的清理方式,使用真空受液罐定期抽取循环池末端的底部阳极泥;在 14# 位置增加废液外排泵,定期从 14# 泵的位置排废液,从而实现 Pb 的开路。另外通过提升新液质量,降低新液中砷、锑等杂质含量,提升取槽数等措施提升电流效率,从而提升锌片中含锌的比例,变相降低锌片 Pb 沉积的比例来实现降低锌片含铅的目的。

3 结语

在生产实践中,通过加强日常周期管理、槽面管理及生产组织,探究分析改善溶液沉铅效果、降低溶液中铅的生成速度、优化阳极板投入,以及其他改进措施后,连续跟踪锌片含铅生产分析数据,锌片含铅基本稳定控制在 0.0015%~0.0025%,锌片含铅得到快速有效降低,实现锌片含铅可控,保证 0# 锌锭

的产出。形成了复杂高锗原料 3.2 m²大极板高电流密度锌电积阴极锌品质提升的技术与生产经验,为后续研究提供了理论和实践依据,同时对行业具有借鉴参考意义。

参考文献

- [1] 张玉萍. 锌电积中降低铅阳极氧析出超电位的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2000.
ZHANG Y P. Research on reducing the overpotential of lead anode oxygen evolution in zinc electrodeposition[D]. Xi'an; Xi'an University of Architecture and Technology, 2000.
- [2] 辛现军. 关于控制阴极锌 Pb 含量的探讨[J]. 中国有色冶金,2014,43(3):21-23.
XIN X J. Discussion on control of Pb content in cathode zinc[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(3): 21-23.
- [3] 李渊. 锌电积用电催化节能阳极的复合电沉积制备及性能表征[D]. 长沙:中南大学,2011.
LI Y. Composite electrodeposition preparation and performance characterization of electrocatalytic energy-saving anodes for zinc electrodeposition[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [4] 马菲菲,展宗波. 湿法炼锌电解阳极泥综合利用及 Mn²⁺ 的控制[J]. 中国有色冶金,2022,51(3):112-116.
MA F F, ZHAN Z B. Comprehensive utilization of electrolytic anode slime from zinc hydrometallurgy and Mn²⁺ control in electrolyte [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(3): 112-116.
- [5] 肖常玲. 锌电积锌片含铅研究[J]. 有色冶金设计与研究,2014,35(5):36-37.
XIAO C L. Research on lead content of zinc electrowinning sheet[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2014, 35(5): 36-37.
- [6] 陈先友,姚应雄,朱北平,等. 3.2 m²大极板锌电积影响因素探究[J]. 中国有色冶金,2021,50(3):43-47.
CHEN X Y, YAO Y X, ZHU B P, et al. Discussion on influence factors of zinc electrowinning of 3.2 m² large polar plate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 43-47.
- [7] 王彦军,谢刚,杨大锦,等. 锌电积液的密度研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2006(4):31-32,52.
WANG Y J, XIE G, YANG D J, et al. Study on the density of zinc sulfate electrolyte [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2006(4): 31-32, 52.
- [8] 李渊,蒋良兴,倪恒发,等. 锌电积用 Pb/Pb-MnO₂ 复合电催化阳极的制备及性能[J]. 中国有色金属学报,2010,20(12):2357-2365.
LI Y, JIANG L X, NI H F, et al. Preparation and properties of Pb/Pb-MnO₂ composite anode for zinc electrowinning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2357-2365.
- [9] 梅光贵,钟竹前,刘勇刚,等. 锌电解中铅银阳极的电化学行为[J]. 中南工业大学学报,1998,29(4):31-34.
MEI G G, ZHONG Z Q, LIU Y G, et al. Investigation on the electrochemical behavior of Pb-Ag anode[J]. Journal of Central South University of Technology, 1998, 29(4): 31-34.
- [10] 庄思伟,吴冰,段宁,等. 锌电沉积阳极的研究进展[J]. 复合材料学报,2021,38(5):1313-1330.
ZHUANG S W, WU B, DUAN N, et al. Research progress in anodes for zinc electrowinning[J]. Journal of Composite Materials, 2021, 38(5): 1313-1330.
- [11] 张国华,陈先友,朱北平,等. 湿法炼锌阴极品质提升措施探讨[J]. 中国有色冶金,2022,51(1):34-37.
ZHANG G H, CHEN X Y, ZHU B P, et al. Research progress in anodes for zinc electrowinning [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(1): 34-37.
- [12] 吴绍清. 影响电锌含铅偏高的因素分析[J]. 湿法冶金,2001,20(3):136-138.
WU S Q. Analysis of factors on higher content of lead in electrolytic zinc [J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(3): 136-138.
- [13] 钟晓聪,王瑞祥,刘庆生,等. 氟、氯对 Pb-Ag 阳极氧化膜层和腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报,2018,28(4):792-801.
ZHONG X C, WANG R X, LIU Q S, et al. Effects of fluoride and chloride ions on anodic layer and corrosion behavior of Pb-Ag anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(4): 792-801.
- [14] 彭小苏. 锌电解阳极电积 MnO₂ 的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2001(3):2-4.
PENG X S. Research on anodic electrowinning of MnO₂ in zinc electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2001(3): 2-4.
- [15] 杨乐,黄惠,董劲,等. Mn 对铝-锰合金组织和锌电积过程锌成核的影响[J]. 有色金属工程,2020,10(8):60-69.
YANG L, HUANG H, DONG J, et al. Effect of Mn on microstructure of aluminum-manganese alloy and zinc nucleation during zinc electrowinning [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(8): 60-69.
- [16] 刘贤,吴慧,陈春林. 基于某厂长周期大极板锌电积生产实践分析[J]. 云南冶金,2019,48(4):44-46,51.
LIU X, WU H, CHEN C L. Production practice analysis on long-periodic large plate zinc electrowinning [J]. Yunnan Metallurgy, 2019, 48(4): 44-46, 51.