



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

湿法冶金用多孔铅合金阳极

LEAD BASED POROUS ANODE FOR HYDROMETALLURGY

蒋良兴 赖延清 著

Jiang Liangxing Lai Yanqing



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

湿法冶金用多孔铅合金阳极

LEAD BASED POROUS ANODE FOR HYDROMETALLURGY

蒋良兴 赖延清 编著

Jiang Liangxing Lai Yanqing



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金用多孔铅合金阳极/蒋良兴, 赖延清著.
—长沙:中南大学出版社,2015.11
ISBN 978 - 7 - 5487 - 2025 - 6

I . 湿... II . ①蒋... ②赖... III . 铅合金 - 湿法冶金 - 阳极氧化
IV . TF812

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 280870 号

湿法冶金用多孔铅合金阳极

蒋良兴 赖延清 著

责任编辑 史海燕

责任印制 易红卫

HT5”H | 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482

印 装 长沙超峰印务有限公司

开 本 720×1000 1/16 印张 10.75 字数 205 千字

版 次 2015 年 11 月第 1 版 印次 2015 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2025 - 6

定 价 50.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

Zn、Cu、Ni、Co、Mn 等金属的湿法冶金工业中，电积工序一般采用含高浓度 H_2SO_4 的电解液，因而只能采用铅合金阳极。但铅合金阳极存在析氧过电位高、表面氧化膜疏松易脱落、密度大、易蠕变等问题，造成电积过程的能耗高、阴极产品易受 Pb 污染。针对上述问题开发的电催化涂层阳极(DSA)、多元铅合金阳极及多孔阳极，虽然分别在某些方面取得了较好效果，但仍不能满足工业应用要求。

本书借鉴相关领域的最新研究成果，以开发低成本、高性能新型复合多孔铅合金阳极为目标，深入研究了多孔铅合金阳极在 H_2SO_4 电解液中的电化学行为，研究了“反三明治”结构对多孔铅合金阳极的阳极电位、腐蚀率、导电性及力学性能的影响，研究了 RE 添加对铅合金阳极结构与性能的影响，研究了复合多孔铅合金阳极在锌电积和铜粉电积中的应用关键技术，开发了工业尺寸复合多孔铅合金阳极的反重力渗流铸造设备与工艺，并详细介绍了复合多孔铅合金阳极在锌电积工业现场开展的工业电解试验结果。

本书可以作为高等院校高年级学生、研究生的参考书，也可作为有色金属湿法冶金领域的科研人员、工程技术人员的参考书。

作者简介

About the Author

蒋良兴:男, 1982 年 9 月生, 湖南双峰人, 工学博士, 副教授, 硕士生导师。2005 年毕业于中南大学冶金工程专业, 同年免试推荐攻读硕士学位, 2007 年提前攻博, 并于 2011 年毕业, 获得工学博士学位并留校任教。为国际电化学学会会员, 主要从事有色金属冶金及功能电极材料研究。现已在 SCI、EI 收录刊物上发表高水平学术论文 40 余篇, 申请国家发明专利 20 余项, 国际专利 1 项, 获得授权专利 10 项。作为课题骨干成员参与湖南省科技厅支撑计划项目 1 项, 国家自然科学基金 2 项, 国家科技支撑计划课题 1 项, 作为项目负责人正承担国家自然科学基金 1 项、中国博士后科学基金面上项目(一等)和特别资助项目各 1 项。先后获湖南省普通高校优秀学生党员、湖南省优秀博士论文等荣誉。

赖延清:男, 1974 年 10 月生, 工学博士。中南大学冶金与环境学院副院长、教授、博士生导师; 中国有色金属学会轻金属冶金学术委员会委员, 中国金属学会熔盐化学学术委员会委员, 美国矿物、金属及材料学会(TMS)会员、国际电化学学会(IES)会员、美国化学学会(ACS)会员。一直从事电化学冶金和材料电化学研究。作为项目负责人承担和完成 4 项国家自然科学基金项目、3 项国家 863 计划课题和 1 项国家科技支撑计划课题。2009 年入选“教育部新世纪优秀人才支持计划”, 2012 年获“国家优秀青年科学基金”资助, 2013 年获“湖南省杰出青年科学基金”资助。获国家科技进步二等奖 1 项、省部级科技进步一等奖 2 项, 参与出版专著 2 部, 发表 SCI 论文 100 余篇, 获授权发明专利 30 余项。

学术委员会 /

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 硎	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会 /

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曜 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王立佐

2010 年 12 月

前言

Foreword

对于 Cu、Zn、Ni、Co、Cd、Mn 等有色金属的冶炼提取，一直以来都有火法和湿法两种。其中，火法是利用高温从矿石中提取金属或其化合物的冶金过程，一般包括焙烧、熔炼、吹炼和精炼等步骤。火法冶金过程中产生大量废气、废渣和烟尘，对环境造成了极大的污染。同时，火法过程一般对原料的品位要求较高，需要预先进行选矿和富集，耗费大量人力和物力。而湿法过程一般包括浸出、净化、电积提取等步骤，其过程在水溶液中进行，且流程基本可设计成闭循环系统，工业废水、废渣的排放量极少，对环境的污染也相对要少得多。再者，湿法过程对原料的品位要求不高，尤其是生物浸出等新技术的涌现，在富矿消耗殆尽，矿石品位越来越低的大形势下，湿法冶金显得更有竞争力，其所占比例也在逐年提升。如全世界的金属 Zn 产量中，有 80% 以上是采用湿法冶金的方法生产的。

在这些有色金属的湿法提取过程中，电沉积过程是其重要工序，电解液采用强腐蚀性硫酸溶液，而 Pb 基不溶性阳极因表面能生成 PbO_2 钝化膜而广泛用作不溶性阳极材料，其中以 Pb - Ag 阳极应用最广。在这些金属的电沉积过程中，Pb 基不溶性阳极表面发生的主要的是 O_2 的析出反应。但 Pb 基不溶性阳极并不具有很好的析氧催化能力，析氧过电位很高，从而导致大量电能的无谓耗费。我国是有色金属冶炼大国，据统计，2010 年 Zn、Cu、Mn 产量分别为 514 万 t、457 万 t 和 132 万 t，因均采用 Pb 基不溶性阳极，析氧过电位高，其电积工序全年共消耗电能约 1800 亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$ ，节能降耗任务艰巨。

以金属 Zn 为例，湿法炼锌过程从硫化锌精矿经焙烧、浸出直至获得电锌的总能耗大约为 $4100 \text{ kW} \cdot \text{h/t-Zn}$ ，其中电积工序的能耗约为 $3200 \text{ kW} \cdot \text{h/t-Zn}$ ，占总能耗的 80%^[1,2]。造成电积工序能耗高的主要原因除了硫酸锌的理论平衡分解电压较高外，很大的一部分来源于高浓度 H_2SO_4 电解液体系中一直采用的

Pb 基合金阳极，其析氧过电位接近 1 V，由此增加无用电耗近 1000 kW · h/t - Zn，约占电积过程能耗的 30%，这是高能耗的主要根源。此外，Pb 基合金阳极还存在以下缺点：①阳极中需添加贵金属 Ag，使得阳极成本较高；②Pb 基合金阳极密度大、强度低、易弯曲蠕变，造成短路，降低电流效率；③Pb 基合金阳极的 PbO₂ 钝化膜疏松多孔，电解过程中 Pb 基体的腐蚀，不但使阳极腐蚀快、单耗高，也导致阴极产品 Zn 受到 Pb 的污染^[3]。

因此，寻找新的节能途径以及提高阴极产品品质一直是湿法冶金领域的一个重要研究方向。

为有效降低电积能耗并提高阴极产品的质量，各国的研究者曾针对电极导电性能、耐腐蚀性能、电化学活性、机械强度与加工性能等，从阳极的合金成分、阳极形状以及电催化剂等方面进行过系列研究。

首先，为了克服 Pb - Ag 阳极存在的不足，人们对 Pb 基合金阳极做了大量的研究，主要可分成两类：①替代贵金属 Ag，如采用 Sb、Sn、Ca、Co 等金属与 Pb 形成 Pb - Sb、Pb - Ca - Sn、Pb - Co 等制成贱金属合金阳极^[4-7]；②降低阳极中的 Ag 含量，如在 Pb - Ag 合金中加入其他元素，制成 Pb - Ag - Ca、Pb - Ag - Ti、Pb - Ag - Sn 等三元合金，或 Pb - Ca - Sr - Ag、Pb - Ca - Ce - Ag 等四元合金^[8-11]，以达到减小 Ag 含量，或增加阳极在析氧活性、耐腐蚀性、机械强度等方面的性能。在这些研究过的合金中，除 Pb - Co 合金外，大部分研究的合金都只能将阳极的某一性能提升，并牺牲其他方面的性能。但是，高 Co 含量的 Pb - Co 合金制备困难，且锌电积过程对电解液中的 Co 含量要求苛刻（不超过 0.001 g/L），这限制了其进一步的工业应用。

其次，一个重要的研究方向是电催化涂层阳极。典型的电催化涂层阳极是将 RuO₂、MnO₂ 等具有析氧电催化活性材料涂覆在 Ti 基体表面形成所谓的形稳阳极 (Dimensional Stable Anode, DSA)。对 DSA 的研究主要集中在催化剂材料的开发和涂层的结构两个方面。研究过的催化剂材料主要可分为三类：①贵金属氧化物，如 RuO₂、IrO₂ 等，它们是最早研究的析氧电催化剂，一般具有优异的析氧电催化活性，但是价格昂贵，不适合于大规模工业应用^[12-15]；②复合金属氧化物及混合物，这是为了降低催化剂成本而开发的含有贱金属的复合材料，如 PbO₂ - RuO₂、Ru_{0.8}Co_{0.2}O_{2-x}、Ru_{0.9}Ni_{0.1}O_{2-δ}、RuO₂ - PdO_x、Ir_xSn_{1-x}O₂、IrO₂ - MnO₂ 等^[16-21]，这类材料的析氧电催化活性较贵金属氧化物有进一步

的提升，但其价格仍然较贵；(3)贱金属氧化物，如 MnO_2 、 PbO_2 、 Co_3O_4 、 SnO_2 、 $M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Ni, Cu, Zn$)、 $MMoO_4$ ($M = Fe, Co, Ni$)、 $MFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($M = Ni, Cu, Mn$) 等，利用这些活性材料制成的 DSA 也能表现出很好的析氧电催化性能^[22-25]，且成本较前两者有大幅度降低。

与 Pb 基合金阳极相比，DSA 具有外形尺寸稳定、质量轻、析氧电催化活性高以及可完全消除 Pb 污染阴极产品等优点，但金属钛价格昂贵，使用过程中新生 O 原子很容易通过活性涂层而使基底钝化，造成活性涂层脱落、阳极电位升高。虽然，中间缓冲层(SnO_2 、 Sb_2O_3 、 $\alpha - PbO_2$ 等)的加入使阳极钝化问题得到缓解^[20, 26]，但仍然无法从根本上解决问题。再加上在实际使用时，生成的阳极泥会附着在阳极表面而使催化涂层与电解液隔绝，造成涂层无法发挥作用。这些都限制了 DSA 在湿法冶金电积工序中的应用。

由上可知，对于湿法冶金电积工序用阳极，传统的研究思路是改变阳极的合金成分或引入电催化剂，试图改变 Tafel 方程 ($\eta = a + blgi$) 中参数 a 或 b 的值来达到节能降耗的目的，但均未能取得重大突破。从真正实用的角度出发，对工业上现行阳极进行深层次研究，在基本不改变现有电解槽结构的前提下，使阳极具有低的析氧过电位，以及优异的阳极泥捕集性能，从而达到降低能耗、提高阴极产品品质的目的，具有更加现实的意义。

受 Tafel 方程的启发，中南大学的衷水平等^[27, 28]率先提出了多孔铅合金阳极的研究思路。以开发多孔铅合金节能阳极为目标，研究开发了多孔铅合金材料的反重力渗流铸造设备及工艺，形成了孔径可控、结构均匀、无缺陷的多孔铅合金材料的制备技术与装备；在工业电解液中开展了 $100\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的 $Pb - Ag$ (0.8%) 多孔阳极的扩大试验，取得了显著的效果，主要表现在：①降低阳极电位约 100 mV ， Zn 电积能耗降低 $76\text{ kW} \cdot h/t - Zn$ ；②阳极泥生成量减少 80%；③阴极锌产品中 Pb 含量降低 60%，0#锌合格率 100%；④阳极的金属(Pb, Ag)用量只有原来的 45% 左右，也就是 $Pb - Ag$ 阳极的投资成本将降低 55%。

虽然多孔 $Pb - Ag$ 阳极在降低槽电压和节约投资成本方面较传统 $Pb - Ag$ 平板有显著的优势，但也存在如下固有缺陷，阻碍了其工业化应用：

(1) 多孔阳极的力学性能差，机械强度只有 Pb 基传统平板阳极的 15%，使用过程中易折断，给实际操作带来很大的困难；

(2) 多孔阳极的电阻大，电导率只有 Pb 基传统平板阳极的 25%，使阳极不能承受大电流冲击，且由极板引起的电压降抵消了部分多孔带来的阳极析氧过电位的降低。

综上所述，电积工序中阳极析氧电位过高是有色金属湿法冶金过程能耗高的主要原因，研究开发新型节能阳极是实现湿法冶金过程节能降耗的关键。为了提高国内湿法冶金水平，我国政府、企业和高等院校对湿法冶金节能阳极的研究给予了高度重视。针对上述问题，人们从合金成分、电催化剂等方面开展了大量研究工作，但均由于存在各种问题使其还未能成功走向工业应用。其中，最新发展的多孔阳极表现出了较以往铅合金阳极和电催化阳极更优越的性能，为湿法冶金电积工序用阳极研究提供了新思路。

基于此，本书综合已有研究成果，详细介绍了湿法冶金用新型结构低成本、高性能复合多孔铅合金阳极的研发历程。通过研究，力求获得一种具有低 Ag 含量、高机械强度、高耐腐蚀性能和低阳极电位的新型复合多孔阳极，并开展工业应用试验，达到降低湿法冶金电积过程能耗和阳极原料成本的目的。同时，深入分析具有大孔径多孔铅合金阳极在 H_2SO_4 溶液中的电化学行为，理解多孔阳极节能降耗的实质。本书主题的研究符合《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》的要求，对提升和改造传统有色金属冶炼工业的技术水平和可持续发展，实现国家的节能目标具有重要的现实意义。本书对从事有色金属湿法冶金相关研究和生产的人员具有参考价值。

2015 年 9 月

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 多孔金属的强化方法	1
1.1.1 多孔 Al 的强化	2
1.1.2 金属 Pb 的强化	5
1.2 Pb - RE 合金研究现状	7
1.2.1 RE 对铅合金相结构的影响	7
1.2.2 RE 对铅合金表面氧化膜的影响	8
1.3 铅合金阳极的电化学行为	10
1.3.1 铅合金阳极的极化过程	10
1.3.2 铅合金阳极的表面氧化膜	12
1.4 当前需要研究的内容	14
第2章 多孔铅合金阳极的电化学行为	16
2.1 引言	16
2.2 研究过程	16
2.2.1 电极的制备	16
2.2.2 电极的性能测试	16
2.3 多孔阳极的结构特点	22
2.4 多孔铅合金阳极的 CV 特性	22
2.4.1 孔径对多孔阳极 CV 特性的影响	22
2.4.2 多孔层厚度对多孔阳极 CV 特性的影响	27
2.4.3 极化时间对多孔阳极 CV 特性的影响	28
2.5 多孔铅合金阳极的 CP 特性	31
2.6 多孔铅合金阳极的 Tafel 特性	34
2.7 本章小结	39

第3章 “反三明治”结构复合多孔铅合金阳极的制备与性能	40
3.1 引言	40
3.2 研究过程	40
3.2.1 复合多孔阳极的反重力渗流法制备	40
3.2.2 复合多孔阳极的计算机仿真	43
3.2.3 复合多孔阳极的实验室模拟试验	45
3.2.4 性能测试	47
3.3 复合多孔阳极的力学性能	51
3.4 复合多孔阳极的导电性能	53
3.5 复合多孔阳极的电流分布	54
3.6 复合多孔阳极表面的电势分布	58
3.7 复合多孔阳极的电化学性能	58
3.8 锌电积模拟试验	62
3.9 本章小结	65
第4章 Pb – Ag – RE 合金阳极的力学性能与电化学性能	67
4.1 引言	67
4.2 实验	68
4.2.1 Pb – RE 合金的铸造	68
4.2.2 性能测试与结构表征	69
4.3 RE 对铅阳极性能的影响	70
4.4 RE 对 Pb – Ag 合金阳极性能的影响	73
4.4.1 Pr 和 Gd 对 Pb – Ag 合金阳极性能的影响	74
4.4.2 元素 Nd 对 Pb – Ag 合金阳极性能的影响	76
4.5 RE 在铅合金中的强化机制	79
4.6 RE 对铅合金阳极恒流极化特性的影响	84
4.7 Pb – Ag – Nd 多孔阳极的性能	92
4.8 本章小结	93
第5章 多孔铅合金阳极在锌电积中应用的关键技术	95
5.1 引言	95
5.2 电解液中 Mn ²⁺ 浓度对多孔阳极应用特性的影响	95
5.2.1 Mn ²⁺ 浓度对阳极电位和槽电压的影响	95
5.2.2 Mn ²⁺ 浓度对阳极腐蚀率和阴极锌品质的影响	98

5.2.3 Mn ²⁺ 浓度对阴极电效和能耗的影响	101
5.3 阳极泥的溶蚀法去除技术	101
5.3.1 Fe ²⁺ 浓度对 MnO ₂ 浸出速率的影响	102
5.3.2 H ₂ SO ₄ 浓度对 MnO ₂ 浸出速率的影响	102
5.3.3 温度对 MnO ₂ 浸出速率的影响	104
5.3.4 搅拌强度对 MnO ₂ 浸出速率的影响	104
5.4 本章小结	105
第6章 多孔铅合金阳极在电积铜粉中应用的关键技术	107
6.1 引言	107
6.2 研究过程	108
6.2.1 多孔阳极的制备	108
6.2.2 测试与分析	108
6.3 阳极电位	109
6.4 阳极腐蚀率	112
6.5 阳极氧化膜形貌	114
6.6 阴极铜粉	115
6.7 本章小结	120
第7章 复合多孔铅合金阳极的锌电积工业应用试验	121
7.1 引言	121
7.2 工业尺寸复合多孔阳极的制备	121
7.2.1 工业尺寸复合多孔阳极的反重力渗流法铸造装置	121
7.2.2 复合多孔阳极的反重力渗流法铸造工艺	123
7.3 工业试验过程	123
7.3.1 工业试验条件与控制参数	123
7.3.2 测试与分析	125
7.4 低锰电解液电解试验	127
7.4.1 阳极电位和槽电压	127
7.4.2 电效和能耗	128
7.4.3 阴极锌品质	129
7.4.4 阳极泥	130
7.4.5 阳极腐蚀率	132
7.5 高锰电解液电解试验	134
7.5.1 阳极电位和槽电压	134

7.5.2 电效和能耗	135
7.5.3 阳极泥	135
7.5.4 阳极腐蚀率与阴极锌品质	136
7.6 复合多孔铅合金阳极的效益估算	136
7.6.1 阳极成本	137
7.6.2 电积能耗	138
7.7 本章小结	139
后记	140
参考文献	142