

锌电积用 Pb-Ag-Ca-Sr 四元合金阳极的阳极极化行为

袁水平, 赖延清, 蒋良兴, 田忠良, 李 劼, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 从阳极极化稳定电位、腐蚀速率、阳极极化后表面产物、极化前后的显微组织结构等方面研究 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 四元系合金的阳极极化行为, 并与 Pb-1%Ag 二元合金阳极对比分析。结果表明: 当电流密度为 50 mA/cm² 时, Pb-1%Ag 和 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 合金阳极的稳定电极电位分别为 1.835 V 和 1.875 V, 腐蚀速率分别为 57 mg/(m²·h) 和 104 mg/(m²·h); Pb-1%Ag 阳极电解后表面结构致密, 与基体结合紧密, 其物相组成为 α -PbO₂、 β -PbO₂、PbSO₄、Pb 和 Ag₂SO₄; Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 阳极电解后表层呈疏松鳞片状, 其物相组成为 α -PbO₂、 β -PbO₂、PbSO₄ 和 PbO_{1.57}。

关键词: 锌电积; 阳极极化; 阳极电位; 腐蚀速率

中图分类号: TF 813

文献标识码: A

Anodization behavior on Pb-Ag-Ca-Sr alloy during zinc electrowinning

ZHONG Shui-ping, LAI Yan-qing, JIANG Liang-xing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The anodic polarization potential, corrosion rate, surface product after polarization and microstructure before and after polarization of Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr quaternary anode for electrowinning of zinc were studied and compared with Pb-1%Ag ternary anode. The results show that the anode steady potential of Pb-1%Ag and Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr are 1.835 V and 1.875 V, respectively, while the corrosion rate is 57 mg/(m²·h) and 104 mg/(m²·h). The surface structure after experiment in Pb-1%Ag anodes is dense and tightly attached to the base, the phases of the surface are α -PbO₂, β -PbO₂, PbSO₄, Pb and Ag₂SO₄. While the surface of Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr is loose and like squama, the phases of the surface are α -PbO₂, β -PbO₂, PbSO₄ and PbO_{1.57}.

Key words: zinc electrowinning; anodization; anode potential; corrosion rate

相对于火法炼锌工艺, 湿法炼锌由于具有生产能力大、效率高、操作条件好、环境污染低且能综合回收有价值金属等优点, 已被世界各国广泛采用, 当前湿法炼锌工艺生产的电锌已占全球锌锭总产量的 80% 以上^[1-2]。但实践表明, 锌电积工序的能耗约占湿法炼锌总能耗的 80%^[3-4], 其主要原因是高酸度 H₂SO₄ 电解液体系中只能采用 Pb 基合金阳极, 其析氧过电位达到 1 V, 由此增加无用电耗(每吨锌)近 1 000 kW·h, 约占 Zn 电积总能耗(3 200 kW·h)的 30%^[5]。另外, Pb 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, 增加能耗; Pb 基合金阳极的 PbO₂ 钝化膜疏松多孔, 易脱落形成阳极泥, 并污染阴极 Zn, 降低产品质量。

为有效降低 Zn 电积能耗并提高阴极 Zn 的质量, 各国的冶金工作者曾从电极导电性能、耐腐蚀性能、电化学活性、机械强度与加工性能等方面, 针对各种电极材料和电积工艺, 特别是 Pb 基合金阳极^[6]、Ti 基电催化涂层阳极^[7-8]、H₂ 扩散阳极^[9]和 SO₂ 扩散阳

极^[10]等进行过系列研究。但当前和今后相当长时间内锌电积工业用析氧阳极仍将是各类Pb基合金^[11-12]。研究表明,Pb基合金阳极的合金组成对其性能影响显著,国内外Zn冶金工作者曾提出过各种组成的Pb基合金阳极。意大利的LUPI等^[13-14]和保加利亚的IVANOV等^[15-16]最近针对Pb-Ag-Sb、Pb-Ag-Ca、Pb-Ca-Sn和Pb-Co等系列Pb基合金阳极的析氧过电位、阳极腐蚀速率和电流效率等进行了较为系统地研究,但均未见工业化应用的相关报道。为提高阳极的机械强度并降低阳极Ag含量,国内外某些Zn冶炼企业曾试用过Pb-Ag-Ca-Sr四元阳极,但针对其应用效果还存在较大差异,有待于进一步深入研究与系统评价,特别是针对其阳极极化行为的研究至今仍鲜见报道。

本文作者从阳极极化稳定电位、腐蚀速率、阳极极化后表面产物、极化前后的显微组织结构等方面系统研究了Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr四元系合金的阳极极化行为,并与常用的Pb-1%Ag二元系阳极进行了对比分析,为Pb-Ag-Ca-Sr四元合金等新型阳极材料的开发与应用提供参考。

1 实验

1.1 阳极试样制作

实验所用阳极试样的合金成分分别为:Pb-1%Ag实验阳极,编号为1号;Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr实验阳极,编号为2号。

阳极试样用环氧树脂密封,露出1 cm²,其工作面经01-04号金相砂纸依次打磨抛光、碱性除油、有机溶剂除油、去离子水冲洗后可用作电化学测试的工作电极。

铅合金很软,在低压力下就会变形,研磨和抛光过程中会发生相当大的表面流动,如不彻底去除该变形层就会掩盖真实组织,容易造成假相。本研究中金相显微结构分析用阳极试样采用以下工艺处理:砂纸打磨、化学抛光、新鲜配制的7:3无水乙酸和30%的H₂O₂溶液腐蚀10 s,去离子水洗净、干燥后待用。

1.2 阳极极化电位测试

在电化学综合测试系统(美国PerkinElmer公司,M273型)上,采用三电极体系,对制作好的阳极试样在50 mA/cm²下恒电流极化24 h,测试阳极电位随时间的变化。电解池为H型玻璃电解槽,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本研究所示电极电位均相对于SCE电位。H型玻璃电解槽置于恒温

水浴槽中,控制温度为(35±0.5) °C。电解液由分析纯H₂SO₄、ZnSO₄·7H₂O和去离子水配制,电解液中H₂SO₄浓度为160 g/L,Zn²⁺浓度为60 g/L,每次测试的电解液用量均为400 mL。

1.3 腐蚀速率测试

利用原子吸收分光光度仪(日立,Z-5000)分别测试两种阳极极化24 h前后溶液中Pb²⁺浓度,利用Pb²⁺浓度的变化来比较腐蚀速率。即按下式进行计算:

$$V_K = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times V}{St} \quad (1)$$

式中 ρ_1 为阳极极化后溶液中Pb²⁺浓度, g/L; ρ_2 为阳极极化前溶液中Pb²⁺浓度, g/L; V 为电解液体积, L; S 为阳极工作面积, m²; t 为阳极极化时间, h。

为了便于比较腐蚀速率,阳极电极电位测试的电解液均取为400 mL。

1.4 显微结构与物相组成分析

按1.1节制作好的阳极试样,直接在金相显微镜(日本JEOL公司,XJP-6A)上观测其显微组织结构。恒电流极化完成后,立即取出阳极试样,在去离子水中小心清洗并干燥后,在扫描电镜(日本JEOL公司,JSM-6360LV型)上对阳极极化后试样的表面微观形貌进行观测,在X-ray衍射仪(日本理学,Rigaku 3014型)上检测阳极极化后试样表面产物的物相组成。

2 结果与分析

2.1 阳极极化过程的电极电位变化

图1所示为1号阳极和2号阳极的恒电流极化曲线。从图1中可看出,对于两种不同成分的阳极,随着极化过程的进行,阳极电位由高逐渐下降,然后趋于稳定。如对于1号阳极,极化过程刚开始时其电位为2 V左右,在经过约15 h的极化后,电位基本稳定在1.835 V左右;2号阳极在经过几乎相同的时间后达到稳定,其电位为1.875 V,比1号阳极的电极电位高40 mV。

在电积锌的过程中,阳极发生的反应主要是氧的析出,在酸性溶液中,氧的析出只有当电极电位更正于平衡电位的条件下才能实现。在此之前,阳极处于热力学不稳定状态,将可能发生如下反应。

金属铅按下列反应氧化成二价的硫酸铅:



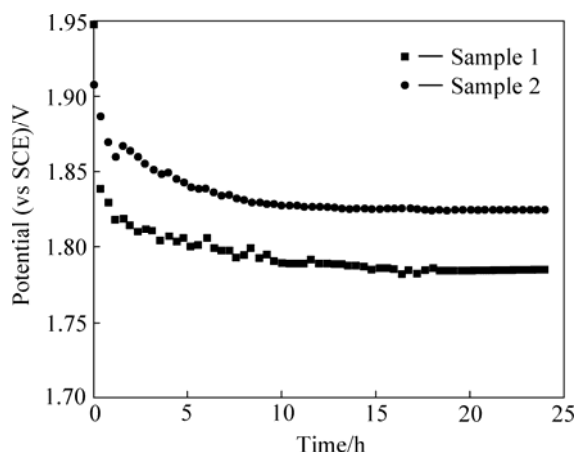
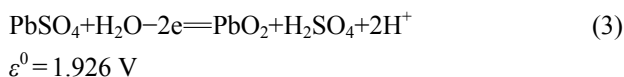


图1 1号和2号阳极极化曲线

Fig.1 Polarization curves of No.1 and No.2 anodes

二价的硫酸铅氧化成四价的二氧化铅：



金属铅直接氧化成四价的二氧化铅：



氧的析出：



在整个阳极反应过程中, PbSO_4 既可看作是一种中间产物又可看作是一种最终产物, 阳极表面的 PbSO_4 向 PbO_2 的转化总是在不同的局部不断自发进行, 使阳极的活化状态和钝化状态交替出现, 只是这两种对立因素在某一时间、某一局部哪一种占主要地位而已。

对于新鲜阳极表面, 反应(2)首先在阳极表面发生, 并开始生成一层不具导电性能的 PbSO_4 层, 而没有被 PbSO_4 所覆盖的阳极表面的电流密度和电势就会升高。由于在铅表面的析氧过电位很高, 则反应(3)与(4)将会同时进行, 而不是反应(5)。于是生成的 PbSO_4 和未被覆盖的 Pb 将会转变成导电性良好的 PbO_2 覆盖在阳极表面, 然后反应(5)即析氧反应就开始在表面进行。当反应(2)~(5)达到平衡时, 阳极电位宏观上表现为稳定状态。

2.2 阳极极化过程的腐蚀速率及显微结构变化

经测试分析, 1号阳极的腐蚀速度为 $57 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 2号阳极的腐蚀速度为 $104 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 2号阳极的腐

蚀速度是1号阳极的1.82倍。

在极化状态下, 影响阳极腐蚀速率的因素主要包括：阳极材料本身的组成和微观组织结构；极化后阳极表面形貌和组成；电解液成分。在本论文所作的研究中, 实验采用相同组成的电解液, 因此, 影响阳极腐蚀速度的主要因素是前两者。

1) 合金组成和微观组织结构对腐蚀速率的影响

图2所示为1号阳极和2号阳极的金相显微组织照片。从图2中可看出, 1号阳极的金相显微组织呈细小、均匀的颗粒状；2号阳极的金相显微组织呈粗大条形状。由 Pb-Ag 二元合金相图可知, 银在铅中可以形成低熔共晶, 在低温固态下为有限溶解。对于组成为 $\text{Pb-1\%Ag}$ 的1号阳极, 当温度低于 304°C 以下时, 银从铅中析出, 使基体产生弥散强化效果, 晶粒结构细小均匀, 因此有利于材料耐腐蚀性能的提高。对于成分为 $\text{Pb-0.3\%Ag-0.03\%Ca-0.03\%Sr}$ 的2号阳极, 由于 Pb-Ca 与 Pb-Sr 合金体系类似, 它们通过沉积硬化增强了铅基体的强度, 但其本身无益于耐腐蚀性的提高。由于 Ag 含量降低, 其晶界析出的富银相也减少, 组织粗大呈条形状结构, 不利于基体的耐腐蚀性。

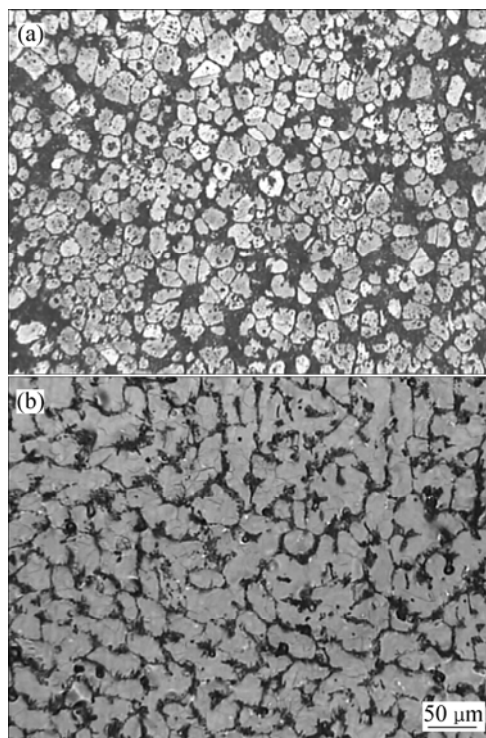


图2 1号和2号阳极极化前的显微组织

Fig.2 Microstructures of No.1 and No.2 anodes before polarization

2) 阳极极化后的表面形貌和物相组成

图3所示为1号阳极和2号阳极在恒电流极化24 h后的阳极表面形貌。由图3可知, 1号阳极表面产

物层结构致密, 与基体结合良好; 2 号阳极表面产物层呈疏松鳞片状结构。对比其结构可知, 由于 2 号阳极表面疏松, 在氧气析出时对它冲刷和搅拌, 致使表面原本疏松的 PbO_2 和 PbSO_4 容易脱落, 必将使其腐蚀速率大于表面结构致密的 1 号阳极。

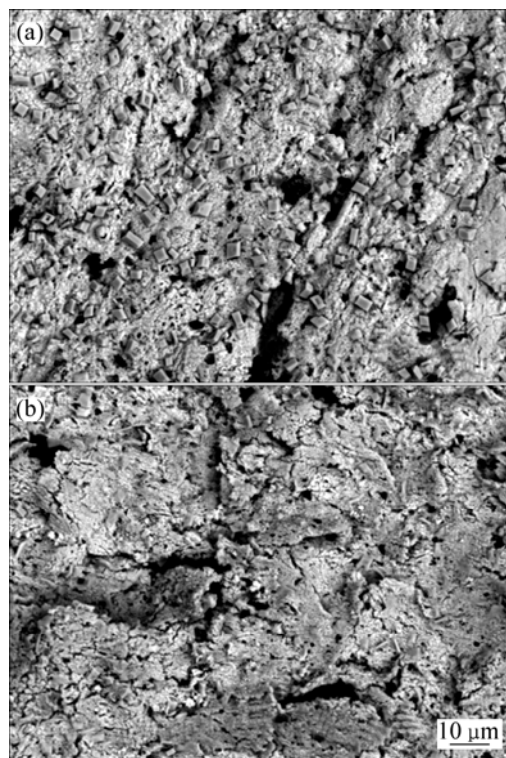


图 3 1 号和 2 号阳极极化后的 SEM 像

Fig.3 SEM images of No.1 and No.2 anodes after polarization

图 4 所示为 1 号阳极和 2 号阳极在恒电流极化 24 h 后的阳极表面的 X 射线衍射谱。由图 4 可知, 1 号阳极和 2 号阳极表面氧化层均存在 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 PbSO_4 物相, 且 1 号阳极还有较强的 Pb 和 Ag_2SO_4 的衍射峰。究其原因, 可能是由于该阳极 Ag 含量较多, 细小的 Ag 共晶颗粒可以有效地增加阳极上氧析出的能力, 使得阳极表面的 PbO_2 层很薄, 因此出现了 Pb 的衍射峰。这也从另外一方面证实了 1 号阳极具有更好的耐腐蚀性, Ag_2SO_4 的衍射峰的出现也是由于 Ag 含量较多造成的; 2 号阳极有非化学计量系数的 $\text{PbO}_{1.57}$ 的衍射峰, 没有发现 Pb 和 Ag_2SO_4 的衍射峰。究其原因, 可能是由于该阳极的氧化膜层较厚, 铅基体被氧化层所覆盖。至于未见 Ag_2SO_4 的衍射峰其原因除其阳极的氧化膜层较厚外, 另一原因是其含银量太少。由于非化学计量系数的铅氧化物组成复杂、形态多样, 其对

电极析氧电位和腐蚀性能的影响有待于进一步研究。

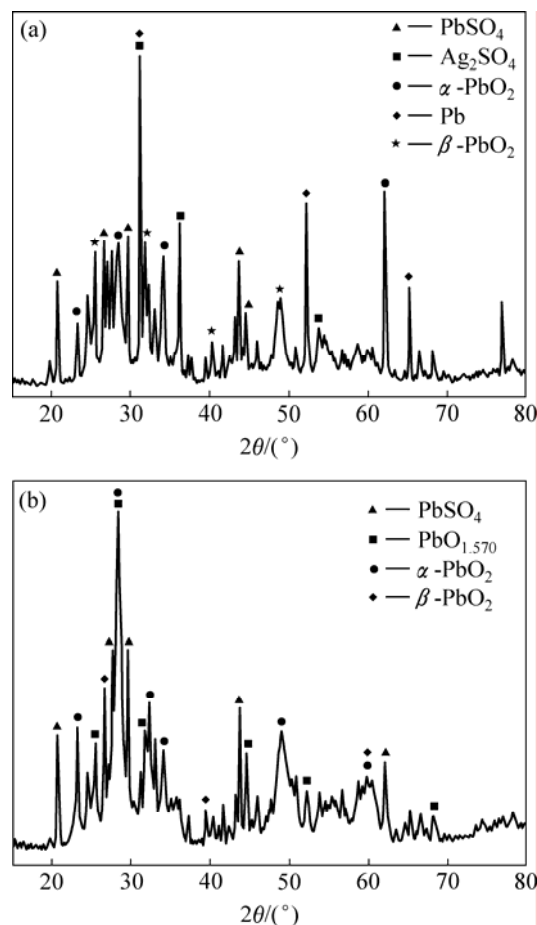


图 4 1 号和 2 号阳极极化后表面的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of anodic film on No.1 and No.2 anodes

3 结论

1) 阳极恒电流极化过程中, 阳极电位变化由高降低, 并最终趋于稳定。不同成分的阳极在达到稳定时电极电位存在差异, 组成为 Pb-1%Ag 和 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 的阳极, 其稳定电极电位分别为 1.835 V 和 1.875 V, 前者比后者低 40 mV 左右。

2) 在实验条件下, 组成为 Pb-1%Ag 和 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 的阳极腐蚀速率分别为 57 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 104 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 后者是前者的 1.82 倍。

3) 二元系 Pb-1%Ag 合金金相显微组织呈细小、均匀的颗粒状, 四元系 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 合金组织呈粗大条形状。

4) 阳极极化达到稳定后, 二元系 Pb-1%Ag 阳极表面产物层结构致密, 与基体结合良好, 四元系 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 阳极表面产物层呈疏松鳞片状结构。阳极表面产物层均有 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\beta\text{-PbO}_2$ 和

PbSO₄等物相组成,二元系阳极还有较强的Pb和Ag₂SO₄的衍射峰;四元系阳极有非化学计量系数的PbO_{1.57}的衍射峰。

REFERENCES

- [1] LI Ping, CAI Qi-zhou, WEI Bo-kang. Failure analysis of the impeller of slurry pump used in zinc hydrometallurgy process[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2006, 13(6): 876–885.
- [2] GURMEN S, EMRE M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(6): 559–562.
- [3] 王彦军, 谢刚, 杨大锦, 李永佳, 肖婷蔓. 降低电积锌直流电耗的现状分析[J]. *湿法冶金*, 2005, 24(4): 208–211.
WANG Yan-jun, XIE Gang, YANG Da-jin, LI Yong-jia, XIAO Ting-man. Analysis on decreasing of direct current power consumption in zinc electrowinning[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2005, 24(4): 208–211.
- [4] 彭根芳. 锌电积直流电耗的实证分析与优化探讨[J]. *有色冶金节能*, 2003, 20(2): 17–20.
PFNG Gen-fang. Analyses and optimization exploration of D. C. consumption in zinc electrowinning[J]. *Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy*, 2003, 20(2): 17–20.
- [5] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PETROVA M, DOBREV T S, MIRKOVA L, VERMEERSCH R, DEMAEREL J P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy (Part II): Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(2): 125–139.
- [6] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PETROVA M, DOBREV T S, MIRKOVA L, VERMEERSCH R, DEMAEREL J P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy (Part I): Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(2): 109–124.
- [7] HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(8): 791–797.
- [8] STEFANOV Y, DOBREV T. Developing and studying the properties of Pb-TiO₂ alloy coated lead composite anodes for zinc electrowinning[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2005, 83(6): 291–295.
- [9] 金炳界, 杨显万. 气体扩散阳极在湿法炼锌上的应用[J]. *云南冶金*, 2007, 36(3): 37–39.
JIN Bing-jie, YANG Xian-wan. Application of gas diffusion anode for zinc hydrometallurgy[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2007, 36(3): 37–39.
- [10] 苏毅, 金作美, 代祖元. 电解锌的SO₂阳极反应动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(3): 495–498.
SU Yi, JIN Zuo-mei, DAI Zu-yuan. SO₂ anodic reaction kinetics in zinc electrowinning[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(3): 495–498.
- [11] FELDER A, PRENGAMAN R D. Lead alloys for permanent anode in the nonferrous metals industry[J]. *JOM*, 2006, 58(10): 28–31.
- [12] IVANOV I. Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(1): 73–78.
- [13] LUPI C, PILONE D. New lead alloy anodes and organic depolariser utilization in zinc electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 44(3): 347–358.
- [14] RASHKOV S T, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PETROVA M, DOBREV T S, KUNCHEV N, PETROV D, VLAEV S T, MIHNEV V, ZAREV S, GEORGIEVA L, BUTTINELLI D. Investigation of the processes of obtaining plastic treatment and electrochemical behaviour of lead alloys in their capacity as anodes during the electroextraction of zinc[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 40(3): 319–334.
- [15] STEFANOV Y, DOBREV T S. Potentiodynamic and electronmicroscopy investigations of lead-cobalt alloy coated lead composite anodes for zinc electrowinning[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2005, 83(6): 296–299.
- [16] RASHKOV S T, DOBREV T S, NONCHEVA Z, STEFANOV Y, RASHKOVA B, PETROVA M. Lead-cobalt anodes for electrowinning of zinc from sulphate electrolytes[J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 52(3): 223–230.

(编辑 李艳红)