

引文格式:曾斯亚,刘建华,周俊文. 锌电积中杂质离子对阳极耐腐蚀性能影响研究进展[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):24-32.

ZENG Siya, LIU Jianhua, ZHOU Junwen. Research progress on the influence of impurity ions on the corrosion resistance of anodes in zinc electrodeposition[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 24-32.

# 锌电积中杂质离子对阳极耐腐蚀性能影响研究进展

曾斯亚<sup>1</sup>, 刘建华<sup>1,2</sup>, 周俊文<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 近年来, 锌矿资源逐步枯竭导致全球大部分锌精矿品位下降, 低品位锌矿物的开采和利用规模逐渐扩大。但低品位矿成分复杂, 在经过预处理、浸出后, 还有较多杂质伴随锌离子进入溶液, 造成阳极腐蚀, 增加电耗, 还影响沉淀锌的表面形态。本文分析了锰离子、铝离子、铁离子、硫酸根离子、溴离子、氟离子和氯离子在锌电积中对阳极材料腐蚀机理, 并给出各杂质离子的脱除方式。氟、氯离子对于阳极的腐蚀相对明显, 二者均是通过破坏铅阳极表面的二氧化铅氧化膜层来腐蚀阳极。文献结果表明, 锌电解液中的 $F^-$ 浓度应不超过 $0.03\text{ g/L}$ ,  $Cl^-$ 浓度应控制在 $0.1\text{ g/L}$ 以下。应在锌电积过程中尽可能降低 $F^-$ 、 $Cl^-$ 浓度, 并使用能耐 $F^-$ 、 $Cl^-$ 腐蚀的阳极材料。

[关键词] 锌电积; 杂质离子; 阳极腐蚀; 能耗; 氟离子; 氯离子

[中图分类号] TF813; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0024-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.003

## 0 引言

锌冶炼有火法和湿法, 目前湿法炼锌占据主导地位, 约占85%<sup>[1]</sup>。相较火法炼锌, 湿法炼锌具有明显的技术和经济优势, 主要体现在湿法炼锌能够综合高效回收有价金属, 产品质量好, 易于实现大规模自动生产<sup>[2]</sup>。湿法炼锌的生产工艺流程主要为焙烧→浸出→净化→电解→熔铸, 虽然湿法炼锌占据锌冶炼行业的绝对主导地位, 但当前湿法炼锌技术仍然存在很多技术难题, 其中能耗较高是最为突出的问题。一般整个生产过程吨锌单位能耗为3800~4100 kWh, 其中锌电积过程吨锌单位能耗为2900~3500 kWh, 占总能耗70%~80%<sup>[3]</sup>。而锌电积过程的能耗又集中于反应槽电压, 阳极的析氧反应过电位占槽电压比重约为52%左右, 降低阳极反应的过电位能够降低总反应的槽电压, 是锌电积过程节能降耗的一个重要途径。阳极材料的耐腐蚀性

能是影响阳极析氧过电位主要因素之一, 在锌电积过程中阳极消耗过大, 则会导致阳极的析氧超电位升高, 电能消耗增大。

在锌电积过程中, 电解液中的杂质离子是影响阳极耐腐蚀性能的主要因素之一。随着我国优质锌矿资源日益枯竭, 低品位锌矿开采利用规模不断扩大, 矿物成分日趋复杂, 锰离子、铝离子、铁离子等杂质离子被引入到电沉积锌溶液中<sup>[4]</sup>, 其造成锌电积阳极腐蚀的问题逐渐凸显, 引发行业广泛关注。

因此, 了解和掌握杂质离子在锌电积过程中对阳极腐蚀的作用机理, 对消除杂质离子在锌电积过程中对于阳极的影响具有重要意义, 并为研究耐腐蚀性能良好的锌电积新型阳极提供理论支撑。

本文综述了锰离子、铝离子、铁离子、硫酸根离子、溴离子、氟离子、氯离子在锌电积过程中对阳极腐蚀的影响, 并分析了各杂质离子的去除方法。

## 1 阳离子

### 1.1 锰离子

在锌的工业浸出中, 低价铁离子和高价铁离子

[收稿日期] 2023-12-12

[第一作者] 曾斯亚(2000—), 安徽舒城人, 硕士研究生, 研究方向为锌电积过程中离子对阳极的腐蚀影响。

总是同时存在,需要用  $\text{MnO}_2$  作为氧化剂去除铁离子<sup>[5]</sup>,导致湿法炼锌厂电解液中都含有不同浓度的  $\text{Mn}^{2+}$ ,而  $\text{Mn}^{2+}$  的存在会对阳极的使用寿命、电流效率等产生重要影响。Yu 等<sup>[6]</sup> 认为  $\text{MnO}_2$  是通过  $\text{Mn}^{3+}$  的水解或者歧化分解生成的,阳极表面的  $\text{PbO}_2$  可以催化  $\text{Mn}^{2+}$  氧化生成  $\text{MnO}_4^-$ 。 $\text{Mn}^{2+}$  在铅或铅合金阳极表面具有电化学活性, $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{PbO}_2$  形成后,大规模析氧反应前发生氧化,并以  $\text{MnO}_2$  的形式沉积。

钟晓聪等<sup>[7]</sup> 研究发现无论阳极类型如何, $\text{Mn}^{3+}$  浓度都随着电解时间的延长而降低(图1)。 $\text{PbO}_2$  可以催化  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的产生,在电解的初始阶段,一部分  $\text{PbO}_2$  暴露在电解液中,导致  $\text{Mn}^{3+}$  的生成率很高。随着电解的进行, $\text{Mn}^{3+}$  逐渐转化为  $\text{MnO}_2$ ,使得  $\text{PbO}_2$  逐渐被  $\text{MnO}_2$  覆盖, $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{Mn}^{3+}$  形成速度被延缓。

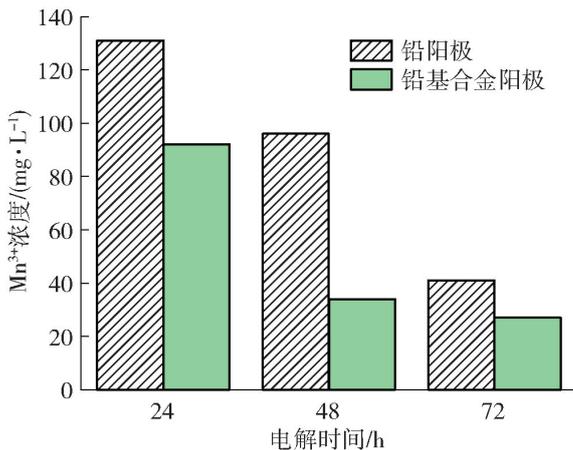


图1 电解液中恒流电解若干小时后  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Concentration of  $\text{Mn}^{3+}$  in the electrolyte after several hours of constant current electrolysis

Zhang 等<sup>[8]</sup> 研究了锌电解液中  $\text{Mn}^{2+}$  的影响,发

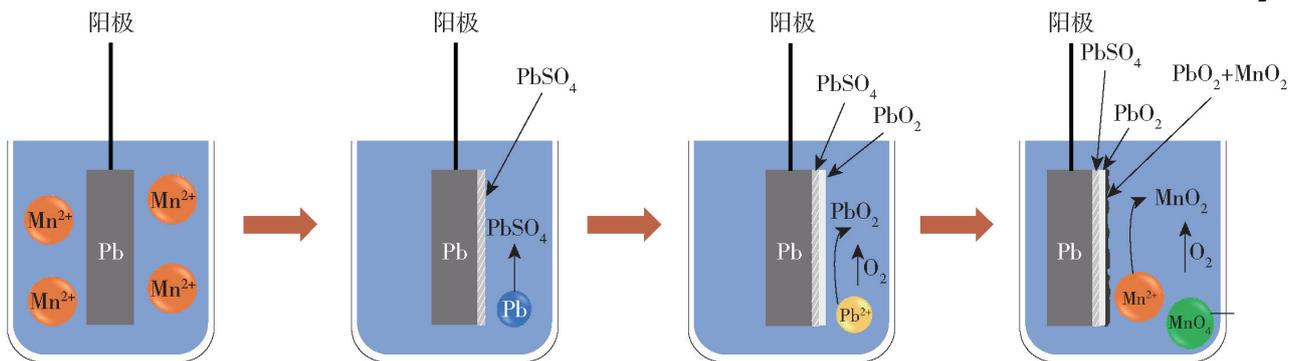


图2  $\text{MnO}_2$  的成膜机理图<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Film Forming Mechanism of  $\text{MnO}_2$  <sup>[12]</sup>

现  $\text{Mn}^{2+}$  在锌电积过程中具有双重作用。对于铅基阳极,适量的  $\text{Mn}^{2+}$  可以延缓阳极腐蚀,也能减少溶出铅对阴极锌的污染;但  $\text{Mn}^{2+}$  含量过高,则会增加阳极清洁的频率,清洁过程中会破坏阳极的活性涂层。唐守层等<sup>[9]</sup> 研究了  $\text{Mn}^{2+}$  对锌电积  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极的影响,研究同样表明  $\text{Mn}^{2+}$  具有双重作用,若阳极附近生成大量的  $\text{MnO}_2$  阳极泥,会使得溶液的电阻增大,槽电压升高,从而能耗大大增加。Jaimes 等<sup>[10]</sup> 通过研究不同浓度的  $\text{Mn}^{2+}$  对  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极的影响,发现随着  $\text{Mn}^{2+}$  含量的增加,阳极表面出现更多的裂纹并变脆,电解质渗透到氧化层的裂缝中,引起  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极表面的活化,使得阳极寿命缩短。Ipinza 等<sup>[11]</sup> 通过研究发现  $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$  阳极表面形成的  $\text{MnO}_2$  膜层呈现双层结构,内层较薄,外层是厚厚的非附着性的片层,与阳极表面结合的相对较好。Wang 等<sup>[12]</sup> 通过研究  $\text{Mn}^{2+}$  对铜电解沉积中  $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$  合金阳极膜及腐蚀行为的影响(图2),发现  $\text{Mn}^{2+}$  的存在加速了阳极的腐蚀,腐蚀速率提高了约 60%。若电解液中存在  $\text{Mn}^{2+}$ ,铅基阳极表面生成的氧化膜层疏松多孔,基板附着力弱,加之析出氧的侵蚀冲刷,膜层逐渐脱落,新鲜的铅基板暴露在溶液中,重复这些步骤,直到基板完全腐蚀。

$\text{Mn}^{2+}$  浓度应控制在 2 ~ 5 g/L 左右<sup>[13]</sup>,这样既可以保证在阳极表面形成致密的保护膜,又不会引起  $\text{Mn}^{2+}$  过多沉降,造成电解过程中的能耗增加。因此,在进行锌电积之前,应尽量控制电解液中  $\text{Mn}^{2+}$  的含量,可以采取自然氧化法、过硫酸盐氧化法、 $\text{SO}_2$  催化氧化法、生物滤池法、混凝沉淀法等方法去除溶液中过量的  $\text{Mn}^{2+}$ 。自然氧化法即利用空气中的  $\text{O}_2$  氧化溶液中的  $\text{Mn}^{2+}$ ,然而氧气的氧化能力不强,并不能快速氧化  $\text{Mn}^{2+}$ 。过硫酸盐氧化法和  $\text{SO}_2$  催化氧化法是分别借用过硫酸盐和  $\text{SO}_2$  氧化沉淀

$Mn^{2+}$ , 是工业上较为常用的除锰方法。生物除锰主要是利用氧化活性细菌催化氧化溶液中的  $Mn^{2+}$ , 从而实现  $Mn^{2+}$  的去除。混凝法是通过向水体中投加混凝剂, 通过混凝作用使水中悬浮颗粒发生脱稳、凝结核并生成较大颗粒沉淀下来, 再过滤分离。混凝沉淀法是一种相对有效的除锰方法, 具有用量较小、价格低廉、处理含重金属溶液有效等优点, 但也存在污泥体积增加, 增加后期处理工序的缺点。

## 1.2 铝离子

$Al^{3+}$  的存在使锌电积阳极的耐腐蚀性能下降, 陈步明等<sup>[14]</sup>研究了铝离子对阳极的影响, 发现  $Al/Pb-0.2\% Ag$  合金阳极的析氧电位随着  $Al^{3+}$  浓度的增大呈现出升高的趋势, 电催化活性以及耐腐蚀性能呈现出减弱的趋势。通过 X 射线衍射检测发现, 随着  $Al^{3+}$  浓度的增大,  $\alpha-PbO_2$  衍射峰的强度逐渐减弱, 而  $Pb$  衍射峰的强度逐渐增强, 说明阳极表面的  $PbO_2$  膜层被腐蚀并且使得内部的铅裸露出来, 电极的电导率降低, 增加了锌电积过程的能耗。通过分析扫描电镜结果发现, 在锌电解液中添加  $Al^{3+}$  后, 阳极氧化层的微观形貌发生了显著变化, 随着  $Al^{3+}$  浓度升高, 阳极腐蚀呈现出加剧的趋势<sup>[15]</sup>。

当溶液中含有  $Al^{3+}$  时, 阳极腐蚀程度有逐渐增大的趋势, 因此应使锌电解液中  $Al^{3+}$  浓度尽可能的低。去除电解液中  $Al^{3+}$  的方法有沉淀法、萃取法、离子交换法、膜分离法、中和除铝法、电化学法以及吸附法等几种方法<sup>[16]</sup>。沉淀法是最简单的工艺, 但该工艺不适用于大量溶液, 而且会产生大量的污泥。离子交换法通常用于吸收有毒金属, 阳离子树脂对铝离子的选择性较为良好, 并且可以重复使用, 但树脂再生需要大量化学试剂, 会产生污染废物。膜分离法在去除铝离子方面显示出良好的效果, 但具有成本高和过程复杂的缺点。中和除铝法存在铝去除率低、有价金属损失率大、液固分离困难等问题, 难以成为湿法炼锌系统铝的有效开路。通过吸附去除铝已被证明有较好应用前景, 目前已研发出各种不同材料的铝吸附剂, 比如活性炭、沸石、木炭和生物材料。

## 1.3 铁离子

铅离子、镉离子在阴极放电析出, 虽然影响析出锌的质量, 但对锌电积电流效率的影响较小。但铁离子不仅影响析出锌的质量和电流效率, 还会影响锌电积阳极的寿命。铁离子在阳极上氧化, 阴极上

还原, 反复循环, 降低了电流效率<sup>[17-18]</sup>。铅合金中改性元素  $Ag$ 、 $Cu$  或  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Ca$ 、 $Sr$  的含量需符合标准, 否则将导致各部分改性元素分布不均匀。改性元素含量影响铅的再结晶温度和晶粒尺寸, 并且改性元素容易在铅晶粒之间形成晶间夹层, 晶间夹层将成为腐蚀通道, 从而使得阳极腐蚀加速。例如铁离子会与铅合金阳极形成微型电池, 在之间进行氧化还原反应, 从而加速阳极的腐蚀速率。

在实际生产中要求锌电解液中铁离子含量要小于  $0.02 g/L$ , 可采用浸出法、萃取法、离子交换法和化学沉淀法去除铁离子<sup>[19]</sup>。酸浸法除铁具有流程简单、能耗低、成本低的优点。溶剂萃取法平衡速度快、处理能力大、成本低、操作灵活、金属回收率高且易实现自动控制, 但易引起乳化, 影响槽体流通, 导致萃取剂的损失和电解质的污染, 严重时会导致停产。离子交换法操作简单, 使用寿命长, 可实现废液的重复利用, 较好体现了环保处理和循环经济, 但综合成本高。化学沉淀法是目前从浸出液中除铁的主要方法之一, 其操作简单, 成本低, 但后续需实现铁与其他金属杂质的分离与收集, 操作繁琐。

## 2 阴离子

### 2.1 溴离子

溴与氟、氯同为卤族元素, 其活性低于氯, 溴是一种强氧化剂, 可以和金属及大部分有机化合物产生激烈反应, 如果反应过程中有水参与, 反应会变得更加剧烈。溴和金属反应生成金属溴化物, 如溴和铅反应会生成溴化铅, 虽然  $Br^-$  的存在也会对锌电积阳极造成一定的腐蚀, 但其作用小于  $Cl^-$ 。

杨学保等<sup>[20]</sup>通过试验发现对于金属物质,  $Br^-$  的腐蚀作用与  $Cl^-$  相同, 均是使得金属表面的氧化膜被破坏, 从而加快对金属的腐蚀。 $Br^-$ 、 $Cl^-$  都是化工生产中常见的活性阴离子, 其不仅能够与金属反应, 而且还会吸附在金属表面从而破坏金属表面形成的钝化膜, 从而导致耐腐蚀性能良好的材料发生局部腐蚀。

电解液中的  $Br^-$  浓度应控制在  $0.05 g/L$  以下<sup>[21]</sup>,  $Br^-$  去除的通用方法有离子交换、吸附、反渗透、膜过滤法、电化学氧化法、混凝法等。其中, 离子交换和吸附被认为是最有效的方法。膜过滤会涉及膜污染与膜清洗等问题, 经济成本高从而限制其广泛应用。电化学氧化可以通过精确调节氧化电位,

选择性地将溴化物氧化为溴,且能耗低、产品溴纯度高、可用性广,且生产过程清洁。混凝法可用于去除溶液中大部分的  $\text{Br}^-$ ,但该法中常用的铝盐混凝剂会残留一些铝成分在溶液中,其溴化物沉淀处理困难。吸附法具有操作便捷、去除效率高、成本低廉等优势,但易产生二次污染。离子交换树脂法具有吸附过程环保、整个工艺过程较为稳定、吸附过程性价比高等优点,因此该技术被广泛用于工业废水处理、重金属废水处理及各类离子吸附试验。

## 2.2 氟、氯离子

$\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  是锌电解液中造成极板腐蚀的主要离子,其主要来源于锌精矿,锌精矿中大部分的氟、氯经过精矿焙烧和锌焙砂回转窑处理可以挥发除去,剩下的氟、氯则随锌焙砂进入电解系统<sup>[22]</sup>。由于锌矿资源品位下降,矿物成分日趋复杂,且在电解过程中,氟、氯在电解液循环使用过程中不断累积,使得电解液中的氟、氯浓度逐步攀升。目前,锌冶炼工业电解液中氟、氯浓度可分别达到  $100 \text{ mg/L}$  和  $500 \text{ mg/L}$ ,有些冶炼厂甚至分别超过  $0.2 \text{ g/L}$  和  $1 \text{ g/L}$ 。氟、氯浓度的增加会危害设备的使用寿命,也会对阳极材料造成一定影响,缩短阳极寿命。在此背景下,锌电解液除氟、氯工艺的开发投入了大量的资金和人力。

### 2.2.1 氟离子

袁学韬等<sup>[23]</sup>通过三电极体系来研究铝合金阳极的腐蚀行为(图3),发现  $\text{Pb-Ca-Sn}$  阳极极化后,其表面的腐蚀产物和电解槽的阳极泥均由  $\text{PbSO}_4$ 、 $\alpha\text{-PbO}_2$  和  $\beta\text{-PbO}_2$  组成,阳极表面的腐蚀产物呈珊瑚状,为疏松多孔结构。

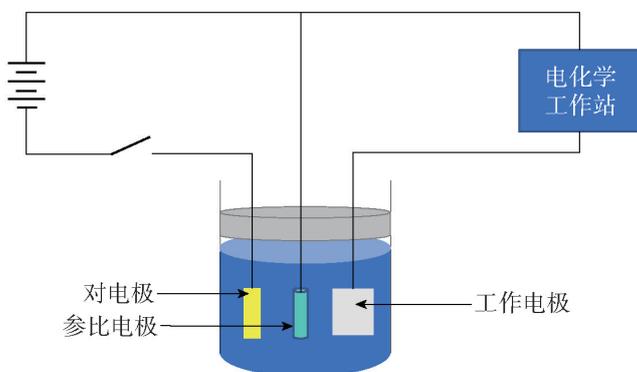


图3 电化学测试装置示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical testing device<sup>[23]</sup>

Shen 等<sup>[24]</sup>通过研究  $\text{F}^-$  对锌电积中阴极的影

响,发现  $\text{F}^-$  的存在增加了沉积锌表面上的“海绵状”孔隙,将晶粒从最初的六边形层状分布改变为不规则团簇,并在锌晶粒表面暴露出不同的腐蚀水平。 $\text{F}^-$  还会加速电极板表面的腐蚀,导致锌核在腐蚀坑周围沉积不均匀。 $\text{HF}$  腐蚀阴极铝板表面的氧化膜,暴露铝基板,提高锌核的数量。然而,锌核会沉积在铝基板中,导致晶格混合,从而使其难以剥离。电沉积锌对铝基板的高附着力主要是由于  $\text{F}^-$  消除了氧化膜,使沉积的锌和铝之间能够直接接触,从而在界面处形成牢固的键合。J. A. Paula 等<sup>[25]</sup>研究铝离子氟化物络合对铝合金腐蚀行为的影响,如图4所示,溶液中氟化物的存在显著提高了铝合金的腐蚀速率。

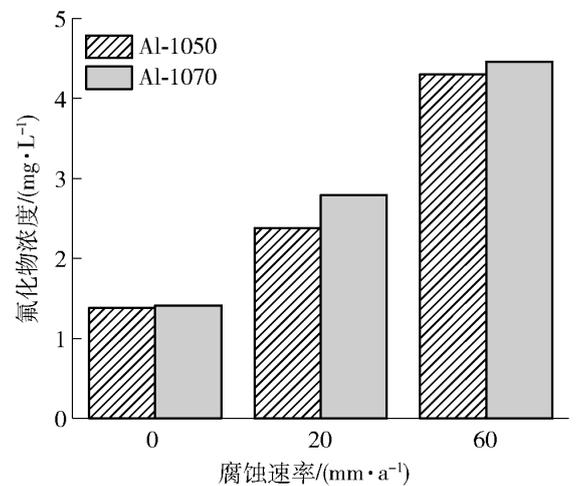


图4 不同氟化物浓度对 Al-1050 和 Al-1070 合金的腐蚀速率<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Corrosion rate of Al-1050 and Al-1070 alloys under different fluoride concentrations<sup>[25]</sup>

$\text{F}^-$  不仅会腐蚀锌电积过程的阴极板,对阳极板也有很大的影响。 $\text{F}^-$  能够与金属表面的氧化物反应生成氟化物,从而破坏金属表面的保护层,加速金属的腐蚀速度<sup>[25-26]</sup>。如  $\text{F}^-$  腐蚀阳极表面的  $\text{PbO}_2$  氧化膜层,使得阳极寿命变短。随着生成的  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbF}_2$  包覆在阳极表面,又会抑制反应进行, $\text{PbSO}_4$  和  $\text{PbF}_2$  由  $\text{PbO}_2$  膜层空隙中的  $\text{Pb}$  氧化而来。认为  $\text{F}^-$  在溶液中主要扮演钝化剂的角色,使阳极表面成膜反应和析氧反应受阻。

Yang 等<sup>[27]</sup>研究了  $\text{F}^-$  浓度对不锈钢的影响,研究表明  $\text{F}^-$  有助于诱导阳极材料的腐蚀,不锈钢阳极的耐腐蚀性能随  $\text{F}^-$  浓度的增加而降低。Cheng 等<sup>[28]</sup>研究了  $\text{F}^-$  对于钛基阳极的腐蚀影响,研究表明  $\text{F}^-$  浓度的增加削弱了钛基阳极材料在电解槽中

的稳定性和钝化膜的形成,氟化物加剧了钛基体表面的腐蚀行为,当氟化物浓度达到 0.005 M 时,发生了非常严重的腐蚀损伤。由于  $TiO_2$  的溶解,钛的耐腐蚀性会严重降低,表面形成了可溶性络合物导致钛基体直接暴露<sup>[29]</sup>。当氟浓度超过这个临界氟浓度值时,基底将失去氧化钛膜的保护,使其遭受严重腐蚀<sup>[30]</sup>。钟晓聪等<sup>[31]</sup>通过研究  $F^-$  腐蚀机理,发现  $F^-$  主要是通过降低氧化膜层的致密度加剧铅银阳极腐蚀<sup>[32-33]</sup>。在电解液中含有  $F^-$  情况下,  $PbO_2$  膜层内部孔洞多、致密度低,表面呈鳞片状。若  $F^-$  浓度较高时,膜层空隙和裂缝变多,膜层呈碎块状,且膜层中  $PbO_2$  含量减少,而  $PbO_n$  和  $PbO \cdot PbSO_4$  含量逐渐增加,说明  $F^-$  会抑制  $PbO_2$  的生长。

电解液中含有较高浓度的  $F^-$  时,阳极表面氧化膜层内部出现了大量空隙和裂缝,这会使得电解液从这些空隙和裂缝穿过阳极表面,进入阳极内部与基底接触,从而加速基底的氧化腐蚀<sup>[34]</sup>。此外,根据已有研究报道,氟半径小,反应活性高,在极化的初期阶段,其可以快速腐蚀基底,加剧 Pb 以  $Pb^{2+}$  的形式溶出<sup>[35]</sup>,这也可能是氟加剧 Pb-Ag 阳极腐蚀的一个原因。 $F^-$  会破坏钛基二氧化铅阳极表面的氧化膜使其发生多孔性改变,导致深部钛的暴露,并在钛晶面上生成二氧化钛,促进腐蚀进程,甚至在电极表面形成微裂纹。

锌电解液中  $F^-$  浓度应不超过 0.03 g/L<sup>[36]</sup>,  $ZnSO_4$  溶液脱氟的主要方法有化学沉淀法、絮凝沉淀法、萃取法、离子交换法、电化学法和吸附法等。化学沉淀法具有一定的脱氟作用,但产生的沉淀渣会导致溶液过滤性能变差,造成设备损坏和管道堵

塞。絮凝沉淀法在脱氟过程中对溶液的酸度影响较大,导致处理时间较长,同时絮凝剂价格高,处理高氟溶液时成本大。萃取法过程复杂,使得有机物被引入到湿法冶金锌体系中,导致电解电流效率降低,能耗增加。电化学法是比较清洁且不产生其他污染的除氟方法,但是其耗能成本费用较高,装置复杂,因此不能被广泛使用。离子交换法利用其表面的离子交换能力进行除氟,相对于其他方法,其在使用过程中除氟效率较高,并可再生循环使用,但使用过程中对离子的选择性较差,易受影响而使性能降低,从而效果变差。与上述方法相比,吸附法被认为是最有前途的方法,该法具有成本低、操作简单、脱氟能力强、无二次污染等优点,就目前除氟方法的使用情况和应用前景而言,吸附法使用最为广泛。

### 2.2.2 氯离子

通常锌电积使用的阳极为铅银合金,在电解时阳极表面溶解形成细而致密、耐腐蚀的  $PbO_2$  覆盖层。当电解液中  $Cl^-$  浓度较高时,会抑制  $PbO_2$  的形成,并且  $Cl^-$  会与 Pb 阳极直接发生反应生成  $PbCl_2$ , 缩短阳极使用寿命,同时使阳极中的铅溶解,以  $Pb^{2+}$  形式存在于电解液中,  $Pb^{2+}$  在阴极析出,造成阴极锌中铅含量增加,使得电积锌的纯度降低。 $Cl^-$  会吸附在钝化膜上,再把钝化膜上的氧原子挤掉,然后和钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物,腐蚀裸露出来的机体金属形成腐蚀坑。 $Cl^-$  溶解了一部分氧化膜,造成阳极上产生多余的金属离子,因而为了平衡腐蚀坑内的电中性,外部的  $Cl^-$  又会不断向坑内迁移,使得坑内的金属又进一步水解(图 5)。

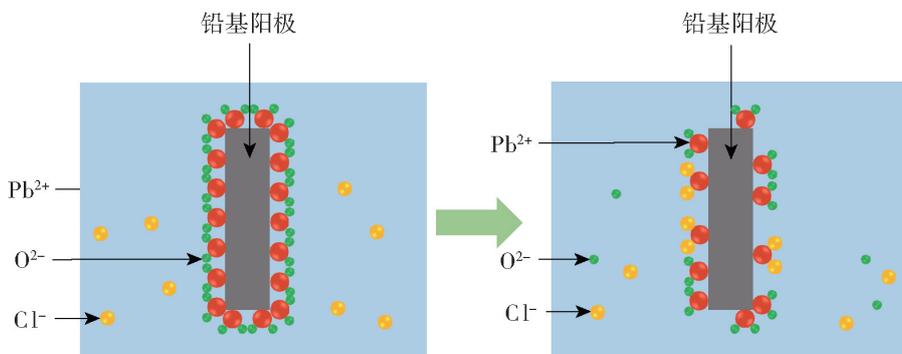


图 5 氯离子腐蚀铅基阳极示意图

Fig. 5 Schematic diagram of lead based anode corroded by chloride ions

Fraunhofer<sup>[37]</sup>研究了铅基阳极在 NaCl 溶液中的电化学行为,在稀 NaCl 溶液中,施加阳极电流,Pb

溶出形成  $PbCl_2$  沉淀,并且随着电流密度和 NaCl 浓度的增加生成  $PbCl_2$  沉积在 Pb 表面,形成多孔膜层,

但  $\text{PbCl}_2$  膜层导电性差, 使得阳极失活。Ivanov 等<sup>[38]</sup>研究了  $\text{Cl}^-$  对铅及铅合金阳极性能的影响, 发现当  $\text{Cl}^-$  浓度较低时,  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极的腐蚀并不明显, 但纯铅阳极会被剧烈腐蚀; 当  $\text{Cl}^-$  浓度较高时,  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极和纯铅阳极均会被明显腐蚀。Lazarides 等<sup>[39]</sup>发现  $\text{Cl}^-$  会降低氧化膜层的质量并抑制钝化过程, 但可以降低析氧过电位。Zhang 等<sup>[40]</sup>研究发现了  $\text{Cl}^-$  可以减少  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极的腐蚀, 原因是锌电积过程中生成的  $\text{AgCl}_2$  可以包围氧化膜层, 提高膜层的耐腐蚀性能。Chaoqun 等<sup>[41]</sup>通过研究发现, 由于腐蚀阳极会产生氧自由基, 氧自由基可能与碳基阳极表面发生反应, 导致碳元素氧化。Madhan Kumar 等<sup>[42]</sup>研究了氯化物对不锈钢阳极的腐蚀影响, 不锈钢阳极在  $\text{Cl}^-$  的作用下容易发生点蚀, 形成多个腐蚀坑。钟晓聪等<sup>[31]</sup>也通过试验研究了  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{RE}$  合金阳极的影响, 研究结果表明,  $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{RE}$  阳极在含  $\text{Cl}^-$  电解液中生成的氧化膜层和合金基底均呈现出明显的腐蚀特征。此外,  $\text{Cl}^-$  的存在会减少阳极表面氧化膜层中  $\text{PbO}_2$  的含量, 抑制析氧反应中间产物的生成和吸附, 进而增加析氧反应传荷阻抗。

电积锌时, 电解液中  $\text{Cl}^-$  含量应控制在  $0.1 \text{ g/L}$  以下<sup>[22]</sup>。为了去除溶液中的  $\text{Cl}^-$ , 可使用铜渣沉淀法、蒸发分离法、膜分离法、扩散渗析法、萃取分离法、化学沉淀法、电解法、离子交换法等。其中, 铜渣沉淀法应用最为广泛, 但对于没有铜副产物产生的企业来说, 该法的试剂成本较高。蒸发分离法虽能够有效去除  $\text{Cl}^-$ , 但能耗比较高, 不适合处理量大的电解液。膜分离法去除  $\text{Cl}^-$  是一种高效、简便的拦截式分离工艺, 主要通过特定的膜表面细孔机械筛分技术将  $\text{Cl}^-$  与其他离子分开。采用扩散渗析也可去除  $\text{Cl}^-$ , 但该方法较慢、耗时长、效率低。电化学脱氯是一种广泛应用于水相中有机氯脱除技术, 此法脱除水相中  $\text{Cl}^-$  的效果较好, 因此近年来一些研究人员将此法用于  $\text{ZnSO}_4$  溶液中  $\text{Cl}^-$  的脱除, 此方法利用  $\text{Cl}^-$  在溶液中形成  $\text{CuCl}_2$  沉淀后能稳定存在的特性, 达到脱除  $\text{Cl}^-$  的目的, 但该方法尚未在工业上应用。离子交换法是通过往含氯废水中加入离子交换剂, 借助离子交换作用分离去除废水中的  $\text{Cl}^-$ , 该法操作简单, 但是除氯效果一般, 且锌损失量大, 会产生大量含氯废水, 目前还未在工业上广泛使用。

由上述研究可发现, 锌电解液中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  对

阳极有着不容小觑的影响, 或与阳极发生反应, 或抑制阳极表面钝化膜的形成, 或腐蚀阳极表面的钝化膜层, 在阳极上形成多个的腐蚀坑, 均使得阳极结构被破坏, 致使阳极的电导率下降甚至完全不导电, 增加能耗, 缩短阳极服役寿命。

### 3 总结及展望

目前锌电解液中各种杂质离子均会对锌电积阳极材料产生一定的影响, 虽然适量浓度的锰离子能够在阳极生成  $\text{MnO}_2$  膜层, 保护阳极, 但  $\text{Mn}^{2+}$  浓度过高将会在阳极上形成大量的阳极泥, 导致阳极板上的阳极泥电阻电压降增加, 能耗增加, 并且清除表面的阳极泥也会使得阳极的活性涂层被损坏, 甚至出现裂纹。铝离子会使锌电积阳极的耐腐蚀性能下降, 铁离子在电解液中反复循环, 不仅降低了电流效率, 而且加快了锌电积阳极板的腐蚀。硫酸根离子会腐蚀铅基阳极, 与铅反应, 在表面生成  $\text{PbSO}_4$  钝化膜,  $\text{PbSO}_4$  导电性很差, 使得阳极失去作用;  $\text{Br}^-$  活性较大, 会与铅反应生成溴化铅, 使得阳极被腐蚀, 且溴化铅在溶液中不导电。  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  对于阳极的腐蚀更为明显,  $\text{F}^-$  主要通过降低氧化膜层致密度加剧  $\text{Pb}-\text{Ag}$  阳极的腐蚀, 也会腐蚀阳极表面的二氧化铅氧化膜层, 使阳极寿命变短。当电解液中  $\text{Cl}^-$  浓度较高时, 会抑制  $\text{PbO}_2$  的形成, 与铅阳极直接发生反应生成氯化铅, 缩短了阳极的使用寿命。只有深入了解锌电积过程中离子腐蚀阳极的机理, 才能更好的预防阳极被腐蚀, 并为研制锌电积用新型阳极材料提供理论支撑。在锌电积过程中, 金属杂质离子相对来说, 去除较为简单, 在电解液中的含量也较少, 因此对锌电积过程的影响也相对较小。对阳极影响最大的应是  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$ , 因此应在进行锌电积之前尽可能地降低  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度, 可在循环液循环过程中, 添加除  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的工序, 并找到一种能耐  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  腐蚀的材料作为锌电积阳极。

#### [参考文献]

- [1] 胡长宇, 刘建华, 许磊. 锌电积用阳极材料的研究现状[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(6): 60-66.  
HU Changyu, LIU Jianhua, XU Lei. Research status of anode materials for zinc electrodeposition[J]. Plating and Finishing, 2022, 44(6): 60-66.
- [2] 邵延林. 几种杂质离子对锌电积过程影响的机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.  
SHAO Yanlin. Mechanism Study on the influence of several

- impurity ions on zinc electrowinning process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [3] 兰国辉, 曾国礼, 刘殿传. 大极板锌电积高直流电耗原因分析与应用[J]. 云南冶金, 2023, 52(3): 205-208.  
LAN Guohui, ZENG Guoli, LIU Dianchuan. Cause analysis and application of high DC power consumption in zinc electrowinning of large plate[J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(3): 205-208.
- [4] ZHANG Q B, HUA Y X. Effect of  $Mn^{2+}$  ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 249-254.
- [5] 王秀凯, 陈胜, 陈步明, 等. 铜电积用节能阳极及电解液离子影响的研究现状[J]. 材料保护, 2020, 53(8): 117-156.  
WANG Xiukai, CHEN Sheng, CHEN Buming, et al. Research status of energy-saving anodes and electrolyte ion effects for copper electrowinning [J]. Material Protection, 2020, 53(8): 117-156.
- [6] YU P, O'KEEFE T J. Evaluation of lead anode reactions in acid sulfate electrolytes Manganese reactions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(5): A558-A569.
- [7] ZHONG Xiacong, CHEN Fanghui, NIE Huaping, et al. Reducing the energy consumption and cell sludge of the zinc electrowinning process by using a pyramid-shaped 3D-Pb anode [J]. Hydrometallurgy, 2019, 190: 105188.
- [8] ZHANG Wensheng, CHENG Chuyong. Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(3-4): 178-188.
- [9] 唐守层. 锰离子浓度对锌电积过程的影响[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(2): 28-76.  
TANG Shouceng. The effect of manganese ion concentration on zinc electrowinning process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(2): 28-76.
- [10] JAIMES R, MIRANDA-HERNÁNDEZ M, LARTUNDO-ROJAS L, et al. Characterization of anodic deposits formed on Pb-Ag electrodes during electrolysis in mimic zinc electrowinning solutions with different concentrations of Mn(II) [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 53-62.
- [11] IPINZA J, Lbalez J P, VERGARA F, et al. Study of anodic slime from Chilean copper electrowinning plants [J]. Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, 2003(2): 1267-1277.
- [12] WANG Xiukai, XU Yingzhuo, ZHANG Panpan, et al. Effect of  $Mn^{2+}$  on the anodic film and corrosion behavior of Pb-Ca-Sn alloy anode in copper electrowinning [J]. Hydrometallurgy, 2021, 202: 105618.
- [13] 周赛赛. 常规净水工艺及二氧化钛基吸附材料对锰离子的去除研究[D]. 安徽: 安徽建筑大学, 2023.  
ZHOU Saisai. Study on the removal of manganese ions by conventional water purification process and titanium dioxide-based adsorption materials [D]. Anhui: Anhui Jianzhu University, 2023.
- [14] 陈步明, 杨健, 郭忠诚等. 铝离子对锌电积用 Al/Pb-0.2% Ag 合金阳极电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1371-1378.  
CHEN Buming, YANG Jian, GUO Zhongcheng, et al. Effect of aluminum ions on the electrochemical performance of Al/Pb-0.2% Ag alloy anodes for zinc electrodeposition [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7): 1371-1378.
- [15] PAULA J A, MAJUSTE D, FREIRE N H J, et al. Effect of fluoride complexation by aluminium ions on the corrosion behaviour of aluminium cathodes used in zinc electrowinning [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 2062-2077.
- [16] Heloisa Pereira de Sá Costa, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira. Biosorption of aluminum ions from aqueous solutions using non-conventional low-cost materials: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101925.
- [17] 张璋, 陈步明, 宋爽, 等.  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 电镀液中 Fe<sup>3+</sup> 含量对 PbO<sub>2</sub> 电极电化学行为及性能的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 9-13.  
ZHANG Zhang, CHEN Buming, SONG Shuang, et al. The effect of Fe<sup>3+</sup> content in  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electroplating solution on the electrochemical behavior and performance of PbO<sub>2</sub> electrode [J]. Material Protection, 2017, 50(8): 9-13.
- [18] NUSEN S, YOTTAWEE N, DAOPISSET S, et al. The role of surface grinding, intermetallic precipitates and halide ions on zinc deposition and adhesion on aluminium cathode in zinc electrowinning [J]. Hydrometallurgy, 2012, 113: 143-154.
- [19] Izadi Ahad, Mohebbi Ali, Amiri Mina, et al. Removal of iron ions from industrial copper raffinate and electrowinning electrolyte solutions by chemical precipitation and ion exchange [J]. Minerals Engineering, 2017, 113: 23-35.
- [20] 杨学保, 李瑞涛, 张杰. 氯离子与溴离子对金属腐蚀探究 [J]. 环境与生活, 2014(22): 168-169.  
YANG Xuebao, LI Ruitao, ZHANG Jie. Exploration of metal corrosion by chloride and bromine ions [J]. Environment and Life, 2014(22): 168-169.
- [21] ZHANG Wei, SONG Xiaoyuan, LING Lixia, et al. Terminal-dependent ion recognition of BiOBr/PPy hybrid film with befitting absorption function for rapidly selective bromine ions removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141213.
- [22] 刘玉池. 全湿法炼锌系统中氟氯的影响及脱除方法[J]. 有色金属设计, 2020, 47(4): 65-67.  
LIU Yuchi. The influence and removal method of fluorine and chlorine in the full wet zinc refining system [J]. Nonferrous Metals Design, 2020, 47(4): 65-67.
- [23] 袁学韬, 吕旭东, 华志强, 等. 电积铜用铅合金阳极的腐蚀行为研究[J]. 湿法冶金, 2010, 29(1): 20-23.  
YUAN Xuetao, LV Xudong, HUA Zhiqiang, et al. Study on the corrosion behavior of lead alloy anodes for copper electrodeposition [J]. Hydrometallurgy, 2010, 29(1): 20-23.
- [24] SHEN Guocan, CHANG Linhui, JIANG Chunxiang, et al. Effects of F<sup>-</sup> ions on the electrochemical and interface behavior of cathodes in zinc electrowinning [J]. Journal of

- Electroanalytical Chemistry, 2023, 939: 117480.
- [25] PAULA J A, MAJUSTE D, FREIRE N H J, et al. Effect of fluoride complexation by aluminium ions on the corrosion behaviour of aluminium cathodes used in zinc electrowinning[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 2062 – 2077.
- [26] 朱军, 赵奇, 王正民, 等. 锌电积极板腐蚀机理分析及预防措施[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(4): 48 – 52.  
ZHU Jun, ZHAO Qi, WANG Zhengmin, et al. Analysis of corrosion mechanism and preventive measures for zinc electric positive plate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(4): 48 – 52.
- [27] YANG Ying, GUO Liejin, LIU Hongtan. Influence of fluoride ions on corrosion performance of 316L stainless steel as bipolar plate material in simulated PEMFC anode environments [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1875 – 1883.
- [28] CHENG Hongxu, LUO Hong, WANG Xuefei, et al. Effect of fluoride ion concentration and fluctuating conditions on titanium bipolar plate in PEM water electrolyser environment [J]. Corrosion Science, 2023, 222: 111414.
- [29] STANCHEVA Mina, BOJINOV Martin. Influence of fluoride content on the barrier layer formation and titanium dissolution in ethylene glycol-water electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 65 – 74.
- [30] LI Xiaoqi, WANG Liwei, FAN Lin, et al. Understanding the effect of fluoride on corrosion behavior of pure titanium in different acids[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109812.
- [31] 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 Xiacong, WANG Ruixiang, LIU Qingsheng, et al. The effect of fluorine and chlorine on the anodic Oxidation film and corrosion behavior of Pb – Ag [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(4): 792 – 801.
- [32] 陈益超, 刘立瑶, 陈上, 等. 锌电积中阳极镀层的研究[J]. 广东化工, 2019, 46(12): 58 – 59.  
CHEN Yichao, LIU Liyao, CHEN Shang, et al. Research on anodic coating in zinc electroplating[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(12): 58 – 59.
- [33] 张靖实. 锌电积用复合惰性阳极材料的制备及电化学性能 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.  
ZHANG Jinshi. Preparation and electrochemical performance of composite inert anode materials for zinc electrodeposition [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [34] 陈影. 锌电积用钛基二氧化铅电极的性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.  
CHEN Ying. Study on the performance of titanium based lead dioxide electrode for zinc electrodeposition [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [35] RAMACHANDRAN P, NAGANATHAN K, BALAKRISHNAN K, et al. Effect of pretreatment on the anodic behaviour of lead alloys for use in electrowinning operations[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(5): 623 – 626.
- [36] YANG Kai, LI Hang, LIN Wenjun, et al. Performance and mechanism of hierarchical porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO nanosheets for removing fluoride ions from industrial ZnSO<sub>4</sub> solution [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125255.
- [37] FRAUNHOFER J A Von, PICKUP G A. The examination of corrosion products and processes; Part 4-Corrosion processes and their investigation [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1968, 15: 4.
- [38] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, et al. Insoluble anodes used in hydrometallurgy: Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(2): 109 – 124.
- [39] LAZARIDES C, HAMPSON N A, BULMAN G M. The mechanism of the formation of positive battery plates from pure lead 1. cyclic voltammetry[J]. Journal of Power Sources, 1981, 6(1): 83 – 93.
- [40] ZHANG W, BOUNOUGHAZ M, GHALI E, et al. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of behaviour of Pb – Ag anodes for zinc electrowinning [J]. Corrosion Engineering, 48(6): 452 – 460.
- [41] ZENG Chaoqun, MOHAMED Ibrahim M A, YU Hongtao, et al. Enhancement of the corrosion inhibition of carbon fibre via the effect of the chloride ions on its anodic corrosion [J]. Construction and Building Materials, 2020, 264: 120682.
- [42] KUMAR A Madhan, TOOR Ihsan-ul-Haq. Localized corrosion evaluation of newly developed stainless-steel alloys in chloride medium through dynamic and localized micro electrochemical techniques[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 5668 – 5682.

## Research progress on the influence of impurity ions on the corrosion resistance of anodes in zinc electrodeposition

ZENG Siya<sup>1</sup>, LIU Jianhua<sup>1,2</sup>, ZHOU Junwen<sup>1</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In recent years, the gradual depletion of zinc ore resources has led to a decline in the grade of most zinc

concentrates in the world, and the scale of mining and utilization of low-grade zinc minerals has gradually expanded. However, the composition of low-grade ore is complex. After pretreatment and leaching, there are still many impurities accompanied by zinc ions entering the solution, causing anode corrosion, increasing power consumption, and affecting the surface morphology of precipitated zinc. In this paper, the corrosion mechanism of manganese ion, aluminum ion, iron ion, sulfate ion, bromide ion, fluoride ion and chloride ion on anode materials in zinc electrowinning is analyzed, and the removal methods of each impurity ion are given. The corrosion of fluorine and chloride ions to the anode is relatively obvious. Both of them corrode the anode by destroying the lead dioxide oxide film on the surface of the lead anode. The literature results show that the  $F^-$  concentration in zinc electrolyte should not exceed 0.03 g/L, and the  $Cl^-$  concentration should be controlled below 0.1 g/L. In the process of zinc electrowinning, the concentration of  $F^-$  and  $Cl^-$  should be reduced as much as possible, and anode materials that can resist  $F^-$  and  $Cl^-$  corrosion should be used.

**Key words:** zinc electrowinning; impurity ions; anode corrosion; energy consumption; fluoride ions; chloride ions

## 国家电投铝电公司多措并举提质增效 2.8 亿元

今年以来,国家电投集团铝电投资有限公司(以下简称铝电公司)将提质增效工作纳入日常管理,强化重点工作定期调度,运用“赛马机制”按月开展各板块成本赛马,同时,进行月跟踪、季通报、半年梳理、年度考核,以月保季,以季保年,提质增效成效显著。今年上半年,该公司提质增效约 2.8 亿元。

落实行动,向精细化管理要效益。铝电公司按照“存量做精、增量做优、市场营销、亏损治理、深化改革”工作目标,统筹制订《2024 年提质增效工作方案》,形成 66 项具体行动;以矿山、电力、氧化铝、电解铝板块和贸易产业链提质增效为抓手,大力开展火电机组日常消缺维护、燃煤保量控价储备、电解铝指标提升;加快盐池、同心绿电替代项目并网、入市、结算等工作办理,打通新能源基地直连直供路径,实现火电、新能源、铝业协同效益最大化。

氧化铝板块将精细化管理融入生产,统筹组织溶出机组进料量与系统技术指标平衡控制,通过提升循环效率指标、促进氧化铝系统提产,有效降低能源消耗分摊,并根据赤泥指标情况,精细化调控烧结配料指标。上半年,烧结法熟料净溶出率同比提升 2.48%,烧成窑台时产能同比提升 9%,烧结法产量较去年同期增加 0.52 万吨,达到近 5 年最好水平,累计效益贡献 6498 万元。

聚焦目标,向技术指标要效益。铝电公司将生产技术指标提升作为提质增效的重要抓手,不断加大科技创新和数字化投入力度。电解铝板块以生产过程管理为重点,完善技术条件监督检查机制,进一步优化炉膛,减小单槽指标差异,增强电解系列运行稳定性。

该公司围绕成本核心,做好低锂钾氧化铝采购、掺配和使用,有序降低电解质体系中的锂钾含量,提升铝液质量;加快推进全石墨化电解槽改造、槽上部改造、智能打壳气缸等项目实施进度,增进对全石墨化特性、关键工艺条件的关联性、规律性的认识,以低耗为目标,做好技术条件匹配及全寿命周期管理。

截至目前,该公司铝产品成本电耗同比降低 105 千瓦时/吨,原铝液阳极毛耗同比降低 1.95 千克/吨,铝产品产量同比提高 1277 吨,实现产量、电耗指标“双提升”。

(资料来源:中国有色金属报)