



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114789240 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 26

(21) 申请号 202210472059.5

G22C 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.29

G22C 11/06 (2006.01)

G22C 11/10 (2006.01)

(71) 申请人 贵州省新材料研究开发基地

G22F 1/12 (2006.01)

地址 550025 贵州省贵阳市贵阳国家高新技术产业开发区沙文园区高纳路779号贵州科学院高新技术产业创新基地2栋

G25C 1/10 (2006.01)

G25C 7/02 (2006.01)

(72) 发明人 黄健 李武斌 胡志同 李勇

叶昌美 张谊 杜洪伍

(74) 专利代理机构 北京汇信合知识产权代理有限公司 11335

专利代理师 尚鹏程

(51) Int. Cl.

B22D 11/114 (2006.01)

B22D 11/115 (2006.01)

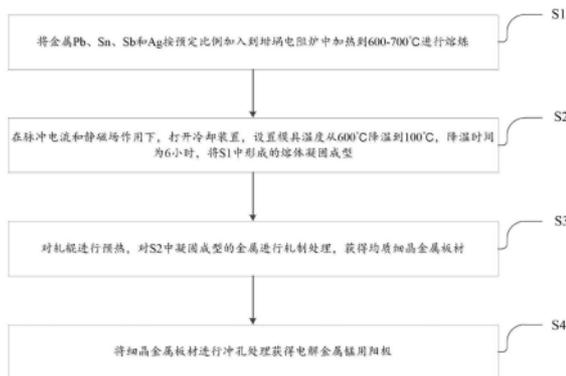
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种电解金属锰用阳极及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种电解金属锰用阳极制备方法,包括:将金属Pb、Sn、Sb和Ag按预定比例加入到坩埚电阻炉中加热到600-700℃进行熔炼;在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将S1中形成的熔体凝固成型;对轧辊进行预热,对凝固成型的金属进行轧制处理,获得均质细晶金属板材;将细晶金属板材进行冲孔处理获得电解金属锰用阳极。本发明通过连铸连轧工艺、电流、外加磁场处理,本发明提高了电解锰用阳极材料的耐腐蚀性能、机械强度、电催化活性和使用寿命,大幅度降低了湿法冶金过程中的材料成本、槽电压及能耗,获得了组织均匀和晶粒细小的薄板,满足湿法冶金领域电解金属锰的技术要求。



1. 一种电解金属锰用阳极,其特征在于,所述电解金属锰用阳极由按重量百分比计的下列原料制备:Sn1%~6%,Sb1%~6%,Ag0.05%~0.2%,余量为铅。
2. 一种电解金属锰用阳极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1:将金属Pb、Sn、Sb和Ag按预定比例加入到坩埚电阻炉中加热到600-700℃进行熔炼;
 - S2:在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将S1中形成的熔体凝固成型;
 - S3:对轧辊进行预热,对S2中凝固成型的金属进行轧制处理,获得均质细晶金属板材;
 - S4:将细晶金属板材进行冲孔处理获得电解金属锰用阳极。
3. 根据权利要求2所述的电解金属锰用阳极的制备方法,其特征在于:所述S2中凝固成型过程中施加静磁场和脉冲电流,静磁场为20-40mT静磁场,脉冲电流10-30Hz峰值400A的脉冲电流。
4. 根据权利要求2所述的电解金属锰用阳极的制备方法,其特征在于:所述S3中采用连铸连轧成型,轧辊的铸轧速度为400-800mm/min。
5. 根据权利要求2所述的电解金属锰用阳极的制备方法,其特征在于:所述S4中细晶金属板材厚度为3-10mm。
6. 根据权利要求2所述的电解金属锰用阳极的制备方法,其特征在于,所述细晶金属板材的冲孔直径为10-50mm。

一种电解金属锰用阳极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锰电解槽阳极材料制备技术领域,具体涉及一种电解金属锰用阳极及其制备方法。

背景技术

[0002] 电解金属锰是指用锰矿石经酸浸出获得硫酸锰,再送电解槽电解析出的单质金属锰的过程。电解过程中采用不锈钢作为阴极,以铅合金为阳极,电解过程中的电极材料要求具有较好的导电性、耐腐蚀性、较好的电催化活性、高的机械强度和良好的加工性能、长使用寿命以及低成本等综合性能。目前,我国电解金属锰生产的直流电耗为5600~7000kWh/t,电流效率为65~70%,存在成本高、高能耗、低电效的问题。电解锰生产过程中,阳极会发生析氧反应,受到析氧反应动力学的限制,阳极会产生析氧过电位,使得电解锰过程中的槽电压升高,增加锰金属生产的直流电耗、析氧反应过电位高和使用过程易弯曲变形的缺点。

[0003] 目前也有不少关于湿法冶金用阳极材料在机械强度、耐腐蚀性能和电催化活性等方面的改进研究。

[0004] 专利号为CN201910239624.1的专利涉及阳极材料制备技术领域,是一种低Ag铅合金复合阳极材料制备方法,采用的纳米复合氧化物以纳米二氧化钛颗粒、纳米二氧化铱(IrO₂)颗粒、纳米二氧化铅颗粒为原料配制而成,使得加入之后,极大程度的降低了Pb-0.2%Ag合金中Ag的含量,而且提高Pb的相对含量,同时引入了纳米二氧化钛颗粒、纳米二氧化铱(IrO₂)颗粒成分,使得材料的析氧电催化活性大幅度的提高,导电性好,电流效率高,节约了能源。

[0005] 专利号为CN201810607780.4公开了一种泡沫金属基铅合金复合阳极材料的制备方法,先对泡沫金属基材进行表面处理,在泡沫金属基材表面形成锡铋合金层,再制备纳米氧化物复合铅合金,之后采用双金属连续挤压包覆机,将纳米氧化物复合铅合金包覆复合在表面已形成锡铋合金层的泡沫金属基材上,制备得到高效析氧电催化泡沫金属基铅合金复合阳极材料,本发明制备得到的泡沫金属基铅合金复合阳极材料,充分发挥了纳米氧化物复合铅合金的高效析氧电催化活性和泡沫金属基材的优势,具有质量轻、导电性好、高效析氧电催化性和高耐蚀性等特点,同时可降低资源消耗、节约能源。

[0006] 专利号为CN201611088113.7公开了一种提高铅合金压延阳极综合性能的方法,是将铅合金压延阳极表面加热至200-310℃后直接水冷,表面加热选择盐浴炉、油浴炉、高频加热、中频加热或保护气氛炉加热,该发明通过压延—表面热处理的制备工艺,可以得到一种具有较好的力学性能、电化学性能和耐腐蚀性能的铅合金阳极,较现有技术制备的压延阳极力学性能提高了12%-25%、电化学性能提高了5%-15%,耐腐蚀性能提高了9%-20%,该发明工艺简单,操作方便,制得的阳极在保持压延阳极较好的力学性能的同时,电化学性能和耐腐蚀性能得到进一步改进,应用于有色金属冶炼的电积工序中,能有效降低电解过程的槽电压,延长阳极使用寿命,减少对阴极产品的污染,适用于工业化应用。以上技术均通过表面改性的方法制备铅合金阳极。

发明内容

[0007] 本发明提供一种电解金属锰用阳极及其制备方法,通过连铸连轧工艺、电流、外加磁场处理,提高了电解锰用阳极材料的耐腐蚀性能、机械强度、电催化活性和使用寿命,同时大幅度降低了湿法冶金过程中的材料成本、槽电压及能耗,获得了组织均匀和晶粒细小的薄板,能满足湿法冶金领域电解金属锰的技术要求。

[0008] 为了解决上述问题,本发明目的之一是提供一种电解金属锰用阳极,所述电解金属锰用阳极由按重量百分比计的下列原料制备:Sn1%~6%,Sb1%~6%,Ag0.05%~0.2%,余量为铅。

[0009] 本发明同时提供一种电解金属锰用阳极的制备方法,包括如下步骤:

[0010] S1:将金属Pb、Sn、Sb和Ag按预定比例加入到坩埚电阻炉中加热到600-700℃进行熔炼;

[0011] S2:在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将S1中形成的熔体凝固成型;

[0012] S3:对轧辊进行预热,对S2中凝固成型的金属进行轧制处理,获得均质细晶金属板材;

[0013] S4:将细晶金属板材进行冲孔处理获得电解金属锰用阳极。

[0014] 作为优选,所述S2中凝固成型过程中施加静磁场和脉冲电流,静磁场为20-40mT静磁场,脉冲电流10-30Hz峰值400A的脉冲电流。

[0015] 作为优选,所述S3中采用连铸连轧成型,轧辊的铸轧速度为400-800mm/min。

[0016] 作为优选,所述S4中细晶金属板材厚度为3-10mm。

[0017] 作为优选,所述细晶金属板材的冲孔直径为10-50mm。

[0018] 本发明上述一个或多个技术方案具有如下技术效果:

[0019] 本发明所提供的电解金属锰用阳极,通过连铸连轧工艺、电流、外加磁场处理,提高了电解锰用阳极材料的耐腐蚀性能、机械强度、电催化活性和使用寿命,同时大幅度降低了湿法冶金过程中的材料成本、槽电压及能耗,获得了组织均匀和晶粒细小的薄板,能满足湿法冶金领域电解金属锰的技术要求。电解金属锰用阳极Ag含量为0.05-0.4%,Ag含量较低,使用成本较低,即节约成本。在凝固成型过程中施加静磁场,施加静磁场可以起到细化晶粒的作用,主要原因是铅合金熔体在凝固过程中,液相的流动对凝固过程起到很大的影响,凝固过程的传热和传质受到熔体中对流的影响,熔体中的对流也影响凝固组织和成分分布,当合金熔体流动时,在周围施加与其流动方向不同的静磁场会因导体切割磁感线运动而在熔体中产生感应电流,从而产生抑制金属流动的洛仑兹力对熔体产生作用,溶质粒子受洛仑兹力的作用沿磁力线方向做螺旋轨道运动,溶质粒子在铅合金熔体中的无序自由运动受到抑制,外力对熔体做负功,于是降低了合金元素原子的自由能,同时在一定程度上增加了熔体的扩散激活能,从而使金属晶粒的长大速度减慢,达到细化晶粒的目的;脉冲电流作用下金属液剧烈的强迫对流促进晶粒从型壁上游离,增加金属熔体的形核率,同样能使晶粒得到了细化。脉冲电流使共晶合金在晶界和树枝晶网的偏聚大大减少,变成了近似球状的共晶质点弥散在晶内和晶界附近,有效地改善阳极中Sn、Sb、Ag的成分偏析。通过静磁场和脉冲电流的共同作用下,晶粒得到了细化,有效地改善阳极中Sn、Sb、Ag的成分偏析,发生协同作用较好,电解金属锰阳极具有导电性能好、槽电压降低、能耗低、耐腐蚀性能好、

电催化活性好、机械强度高和使用寿命长的优点。

附图说明

[0020] 图1、一种电解金属锰用阳极的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 本发明提供一种电解金属锰用阳极及其制备方法,通过连铸连轧工艺、电流、外加磁场处理,提高了电解锰用阳极材料的耐腐蚀性能、机械强度、电催化活性和使用寿命,同时大幅度降低了湿法冶金过程中的材料成本、槽电压及能耗,获得了组织均匀和晶粒细小的薄板,能满足湿法冶金领域电解金属锰的技术要求。

[0022] 为了使本发明的目的及优点更加清楚,以下结合实施例和附图1对本发明进行进一步详细说明。应当理解,下面实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0023] 实施例1

[0024] 一种电解金属锰用阳极的制备方法,具体步骤如下:

[0025] (a) 按照质量百分含量,化学成分为Sn1.5%、Sb2%、Ag0.2%、余量为Pb,称量配料后在坩埚电阻炉中加热到650℃进行熔炼;

[0026] (b) 在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将熔体凝固成型;

[0027] (c) 对轧辊进行预热,对凝固成型后的金属进行轧制处理,获得厚度为6mm的均质细晶金属板材;

[0028] (d) 将金属板材进行冲孔处理,孔径为20mm,最终获得电解金属锰用阳极。

[0029] 将本实施例制备的新型电解金属锰用阳极置于锰电解液中,在 Mn^{2+} 浓度35g/L, pH=7.5,硫酸铵浓度120g/L,温度40℃,电流密度350A/m²的条件下电解硫酸锰。与传统铅锡铈银合金阳极相比,其槽电压降低300mV,电流效率提高2.3%,使用寿命提高1.4倍。

[0030] 实施例2

[0031] 一种电解金属锰用阳极的制备方法,具体步骤如下:

[0032] (a) 按照质量百分含量,化学成分为Sn2%、Sb1.5w%、Ag0.2%、余量为Pb,称量配料后在坩埚电阻炉中加热到650℃进行熔炼;

[0033] (b) 在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将熔体凝固成型;

[0034] (c) 对轧辊进行预热,对凝固成型后的金属进行轧制处理,获得厚度为6mm的均质细晶金属板材;

[0035] (d) 将金属板材进行冲孔处理,孔径为20mm,最终获得电解金属锰用阳极。

[0036] 将本实施例制备的新型电解金属锰用阳极置于锰电解液中,在 Mn^{2+} 浓度35g/L, pH=7.5,硫酸铵浓度120g/L,温度40℃,电流密度350A/m²的条件下电解硫酸锰。与传统铅锡铈银合金阳极相比,其槽电压降低420mV,电流效率提高3.5%,使用寿命提高1.7倍。

[0037] 实施例3

[0038] 一种电解金属锰用阳极的制备方法,具体步骤如下:

[0039] (a) 按照质量百分含量,化学成分为Sn2.5%、Sb1%、Ag0.2%、余量为Pb,称量配料后在坩埚电阻炉中加热到650℃进行熔炼;

[0040] (b) 在脉冲电流和静磁场作用下,打开冷却装置,设置模具温度从600℃降温到100℃,降温时间为6小时,将熔体凝固成型;

[0041] (c) 对轧辊进行预热,对凝固成型后的金属进行轧制处理,获得厚度为6mm的均质细晶金属板材;

[0042] (d) 将金属板材进行冲孔处理,孔径为20mm,最终获得电解金属锰用阳极。

[0043] 将本实施例制备的新型电解金属锰用阳极置于锰电解液中,在 Mn^{2+} 浓度35g/L, pH=7.5,硫酸铵浓度120g/L,温度40℃,电流密度350A/m²的条件下电解硫酸锰。与传统铅锡铋银合金阳极相比,其槽电压降低320mV,电流效率提高2.4%,使用寿命提高1.5倍。

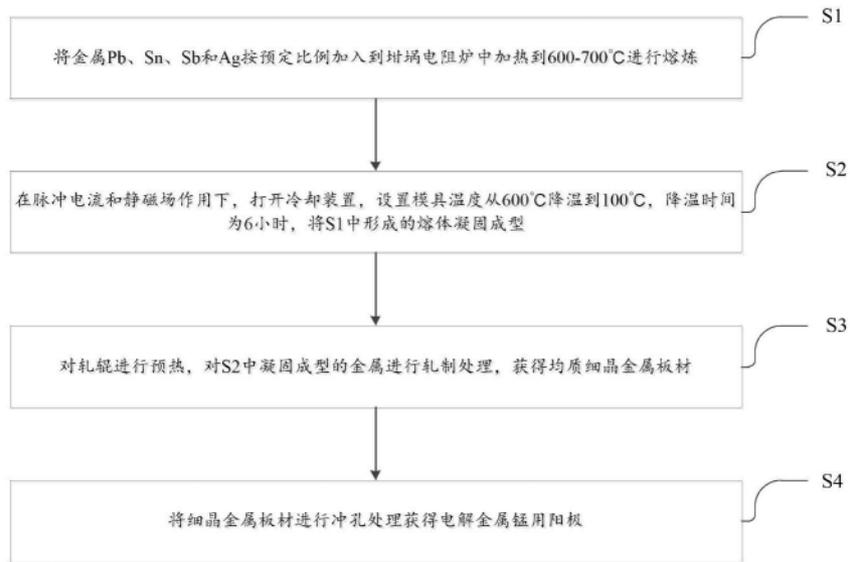


图1