

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.002

# 甲基磺酸体系铅电解精炼研究

杨志伟<sup>1</sup>, 王伟<sup>1</sup>, 谢锋<sup>1</sup>, 蒋开喜<sup>2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819; 2. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108)

**摘要:**针对传统铅电解精炼工艺存在的腐蚀性强、毒性高、环境危害较大等问题,提出采用甲基磺酸(MSA)进行铅的电解精炼。研究了铅离子浓度、游离酸浓度、电流密度、温度和添加剂对铅电解精炼的影响。结果表明,适当提高铅离子浓度、电流密度和电解温度以及添加木质磺酸钙,有利于提高电流效率。适当增加电解液游离酸浓度、提高电解液温度有利于降低槽电压和能耗。添加木质磺酸钙能极大改善阴极铅表面形貌,使沉积铅平整致密,但不添加木质磺酸钙时阴极铅易于剥离。在铅离子浓度 0.5 mol/L、MSA 浓度 1.0 mol/L、电流密度 220 A/m<sup>2</sup>、温度 40 °C 条件下,获得了质量分数 99.99% 以上的精铅,此时能耗低至 42.36 kWh/t。使用添加剂 2.0 g/L 木质磺酸钙,可得到平整致密的铅。采用阳极、阴极极化曲线测试探索了各工艺参数对电解精炼槽电压影响机制。

**关键词:**铅;甲基磺酸(MSA);电解精炼

中图分类号:TF812

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)09-0012-06

## Lead Electrolytic Refining in Methanesulfonic Acid System

YANG Zhi-wei<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, XIE Feng<sup>1</sup>, JIANG Kai-xi<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** To address strong corrosiveness, high toxicity, and greater environmental hazards in traditional lead electrolytic refining process, a lead electrolytic refining system using methanesulfonic acid (MSA) was proposed. Effects of lead ion concentration, free acid concentration, current density, temperature, and additives on lead refining were investigated. The results show that an appropriate increase of lead ion concentration, current density and electrolysis temperature, as well as addition of calcium lignosulfonate, are beneficial to raise current efficiency. Appropriately increasing free acid concentration of electrolyte and temperature of electrolyte are beneficial to reduce cell voltage and energy consumption. Addition of calcium lignosulfonate can greatly improve surface morphology of cathode lead and make deposited lead smooth and compact, but cathode lead is easy to peel off without adding calcium lignosulfonate. When lead ion concentration is 0.5 mol/L, MSA concentration is 1.0 mol/L, current density is 220 A/m<sup>2</sup>, and temperature is 40 °C, refined lead with mass fraction of 99.99% above is obtained, and energy consumption is as low as 42.36 kWh/t. What's more, with addition of 2.0 g/L calcium lignosulfonate, lead would be smooth and dense. Influence mechanism of each process parameter on voltage of electrolytic refining cell is explored by testing anode and cathode polarization curve.

**Key words:** lead; methanesulfonic acid (MSA); electrolytic refining

收稿日期:2021-04-26

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1908303);辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2008035);沈阳市科技计划项目(20-206-4-04)

作者简介:杨志伟(1996-),男,辽宁沈阳人,硕士研究生;通信作者:谢锋(1970-),男,辽宁沈阳人,教授,博士生导师

铅电解精炼工艺主要有三大类:熔盐电解体系、酸性溶液电解体系、碱性溶液电解体系。其中,氯盐体系熔盐电解过程发生的主要反应为  $\text{PbCl}_2$  在阴极被还原成铅,同时阳极产生氯气。该体系反应温度较高,而氯化铅具有低熔点、高挥发性、易潮解的性质,反应中易产生高温氯气且回收较难,容易对设备造成腐蚀及污染环境<sup>[1-2]</sup>。另外,高温挥发的氯化铅一旦与空气接触易生成  $\text{PbO}$ ,阻碍电解反应的进行,导致该方法无法大规模应用。酸性电解体系主要包括氟硅酸盐、氨基磺酸、氯化物、硝酸盐和氟硼酸盐等电解体系<sup>[3]</sup>。目前普遍采用的是氟硅酸体系或氟硼酸体系,该体系主要优势是体系价格相对较低、电流效率高、生成的阴极铅形貌较好。但是氟硅酸与氟硼酸易水解生成氢氟酸,而氢氟酸沸点低,具有强腐蚀性和毒性,对环境和操作人员安全造成较大危害,且氢氟酸可导致产生氟化铅沉淀,影响产物生成。与酸性溶液相比,碱性溶液体系腐蚀性与挥发性低,但加入甘油和糖后黏度增大,导致过滤较难,而且成本较高<sup>[2]</sup>。

甲基磺酸(MSA)是一种强电解质,导电率高(与同浓度盐酸接近),酸性强( $\text{p}K_{\text{a}} = -1.9$ ),沸点高( $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1.33\text{ Pa}$ ),热稳定性较好,耐沸水,溶于水、醇和醚类,不溶于烷烃、苯、甲苯等<sup>[4-5]</sup>。并且MSA毒性较低,对人体和环境危害均较小,产生的污水易于处理<sup>[6]</sup>。甲基磺酸铅在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的饱和溶解度为  $1.075\text{ g/L}$ 。

近年来,甲基磺酸广泛应用于镀锡等电镀行业,体系中物质稳定,镀层效果优异,产生的废水处理简单<sup>[7-9]</sup>。已有研究将甲基磺酸用于浸出方铅矿,效果良好<sup>[10]</sup>。甲基磺酸体系有取代氟硼酸、氟硅酸体系的潜力<sup>[6]</sup>。本研究探索了甲基磺酸体系中铅电解精炼工艺参数对电流效率、能耗、精铅形貌的影响,分别采用阳极、阴极极化曲线测试探索了各工艺参数对电解精炼槽电压的影响机制。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验所用电解液组成为甲基磺酸、甲基磺酸铅(由甲基磺酸与氧化铅反应制得)、添加剂(磷酸、木质磺酸钙),所采用试剂均为分析纯。阳极采用的是火法精铅,主要元素含量(%):Pb 99.968、Ni 0.000 4、Cu 0.008、Zn 0.005 1、Ag 0.001、Cd < 0.000 001、As 0.000 51、Bi < 0.002、Sn 0.008、Sb < 0.000 01、Fe 0.007 4。

### 1.2 试验方法

电解试验采用火法精铅板( $65\text{ mm} \times 55\text{ mm}$ )为阳极,316 不锈钢板( $60\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ )为阴极。采用恒温水浴控制反应温度。每次配制溶液  $400\text{ mL}$ ,于  $500\text{ mL}$  玻璃烧杯中,阳极与阴极极距为  $(40.0 \pm 1.0)\text{ mm}$ 。试验前阴、阳极均经过一系列  $120 \sim 2\ 500$  号砂纸打磨,经  $1\text{ mol/L}$  硝酸溶液冲洗除去氧化膜,无水乙醇冲洗除去油脂等附着,纯水润洗后室温下干燥备用。量取电解液置于电解槽中,阴、阳极固定在电解槽合适位置后置于恒温水浴中加热,待温度恒定于预设值后接通导线,设置好试验条件,开始试验,电解时间为  $6\text{ h}$ 。电解液的搅拌采用蠕动泵,流速设定为  $60\text{ mL/min}$ 。试验结束后,取出阴极、阳极板,经去离子水、无水乙醇洗涤后置于真空箱中,于  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥后称重并拍照记录表面形貌,之后封存。

电化学试验采用三电极系统:工作电极为铅电极,辅助电极为石墨板电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电解液采用与条件探究试验相同组成,采用恒温水浴池控制测试温度,对应探究反应的电化学机理,电化学测试在 Princeton VersaSTAT4 电化学工作站中进行。工作电极由直径  $1.13\text{ cm}$  的圆柱铅块(表面积  $1\text{ cm}^2$ )封闭于环氧树脂中制成,其中铅块背面连接导线后封闭,正面在试验前经过一系列  $120 \sim 2\ 500$  号砂纸打磨,经  $1\text{ mol/L}$  硝酸溶液、无水乙醇、纯水润洗后放入电解液中分别测试了阴极和阳极极化曲线。将电极在待测电解质中静置  $300\text{ s}$ ,使电极/溶液表面达到近似平衡状态,开路电位的变化小于  $1\text{ mV/min}$ ,再进行极化曲线测试,电位从开路电位扫描至过电位  $0.50\text{ V}$ ,电位扫描速率为  $0.2\text{ mV/s}$ 。研究了不同酸浓度、铅离子浓度、温度、电流密度、添加剂组成、杂质浓度等条件对该体系下铅电解精炼阳极和阴极电化学行为的影响。

### 1.3 分析表征方法

甲基磺酸体系铅电解精炼过程中,阳极发生铅的溶解,阴极发生铅的沉积,铅离子和MSA浓度分别采用EDTA滴定法和酸碱滴定法分析。采用电流效率、直流电耗、阴极铅粗糙度作为评估电解过程的关键指标,电流效率、直流电耗的计算公式如下:

$$\eta = \frac{M}{q \times I \times t} \times 100\% \quad (1)$$

$$W = \frac{U \times 1000}{q \times \eta} \quad (2)$$

式中, $\eta$ 为电流效率(%); $M$ 为时间 $t$ 内阴极沉

积的铅的质量(g); $I$ 为电解反应的电流(A); $t$ 为电解时间(h); $W$ 为直流电能消耗(kWh/t); $q$ 为铅的电化学当量, $q=3.867\text{ g}/(\text{A}\cdot\text{h})$ ;  $U$ 为平均槽电压(V)。

阴极铅粗糙度采用数码相机对阴极板进行拍

照并测量最高枝晶高度,使用 Matlab 编程对图像进行数字化分析处理,再将图像像素与实际尺寸对应,之后计算出阴极板面沉积铅的粗糙度,如图 1 所示。

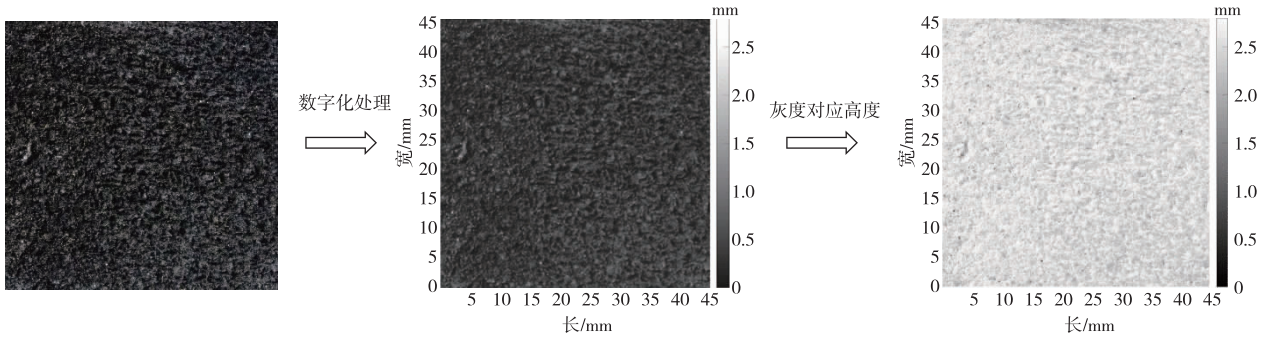


图 1 阴极铅粗糙度计算过程

Fig. 1 Cathode lead roughness calculation

## 2 试验结果与讨论

研究了  $\text{Pb}^{2+}$  浓度、游离酸浓度、电流密度、温度、添加剂对铅在甲基磺酸中电解精炼的电流效率、槽电压、能耗及阴极精铅表面粗糙度的影响,采用极化曲线测试的方法研究了不同工艺参数对铅电解精炼阴、阳极电化学行为的影响规律。

### 2.1 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度

配制甲基磺酸铅浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 mol/L,MSA 浓度为 1.0 mol/L,20 °C 条件下,设定电流密度为 220 A/m<sup>2</sup>,电解时间 6 h,试验结果如图 2 所示。当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度升高时,电流效率、平均槽电压和能耗也随之升高,主要原因是铅离子浓度升高增加了阴极反应的  $\text{Pb}^{2+}$  浓度,降低了潜在副反应(如析氢反应)发生的可能性,同时,较高的  $\text{Pb}^{2+}$  浓度能够降低阴极区的浓差极化,使得电流效率升高。随着  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的增加,槽电压和能耗稍有增加,这主要是由于  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的增加,导致溶液黏

度增大,不利于离子扩散,使溶液电阻增大。当电解质中的  $\text{Pb}^{2+}$  浓度从 0.1 mol/L 升高至 0.3 mol/L 时,阴极铅的表面粗糙度急剧下降,随着  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的进一步升高,表面粗糙度变化不明显,这是由于电解液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度较低时,当铅在阴极迅速沉积时,将造成阴极电解液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的急剧降低,沉积受  $\text{Pb}^{2+}$  的扩散控制,从而促进了铅枝晶的生长以及铅沉积的不均匀,导致阴极铅的表面粗糙度升高。

从图 2c 可以看出, $\text{Pb}^{2+}$  浓度的变化对阳极极化曲线影响较小,而对阴极极化曲线影响显著,当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度从 0.1 mol/L 升高至 0.3 mol/L 时,阴极铅沉积的电流密度显著增大,同时,当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度为 0.1 mol/L 时,当过电位较高时,铅沉积明显受到  $\text{Pb}^{2+}$  扩散控制,进一步增大过电位,将导致氢气析出反应,这进一步解释了当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度较低时,电解的电流效率较低及阴极铅表面粗糙度高。因此,综合考虑沉积铅的表面粗糙度和能耗等因素,选择  $\text{Pb}^{2+}$  浓度为 0.5 mol/L。

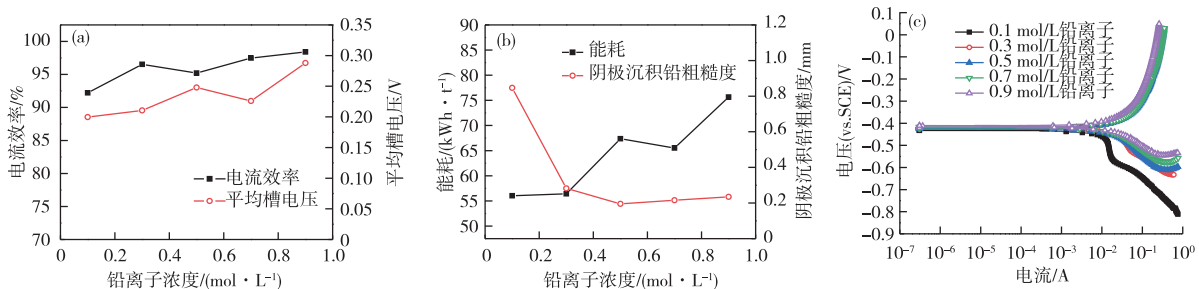


图 2 铅离子浓度对电流效率和槽电压(a)、能耗和阴极铅粗糙度(b)和极化曲线(c)的影响

Fig. 2 Effects of lead ion concentration on current efficiency and cell voltage (a), energy consumption and cathode lead roughness (b), and polarization curve (c)

## 2.2 游离酸浓度

在甲基磺酸铅浓度为 0.5 mol/L 的电解液中,研究了 MSA 浓度对电解反应的影响,电解温度为 20 °C,电流密度为 220 A/m<sup>2</sup>,电解时间 6 h,结果如图 3 所示。由图 3a 可知,在 MSA 浓度 0.4 mol/L 时,电流效率较低,当 MSA 浓度增加时,因为酸浓度增加使得溶液电阻下降,使电流效率得到提高,当游离酸浓度大于 0.7 mol/L 时,进一步提升酸浓度对电流效率的影响不大。

由图 3a、3b 可知,平均槽电压、能耗则随酸度增加而持续降低,说明适当提高游离酸浓度有利于降低平均槽电压和电能消耗,原因是 MSA 浓度增加

时提高了电解液中游离 H<sup>+</sup> 的浓度,一定程度上降低了溶液电阻,进而降低了槽电压与能耗。由图 3b 可知,随着 MSA 浓度增加,阴极沉积铅的粗糙度呈先急剧下降后基本稳定的趋势。结合图 3c 的阴极与阳极极化曲线可知,在当游离酸浓度从 0.4 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时,铅氧化溶解与沉积的速率显著增大,当游离酸浓度继续增加后,对铅的阳极溶解和阴极沉积没有进一步影响,因此,当游离酸浓度从 0.4 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时,可以显著促进铅在阳极的氧化溶解及阴极的沉积速率,从而降低槽电压与能耗。综合考虑电流效率、能耗、沉积铅粗糙度和试剂消耗量,选择 MSA 浓度为 1.0 mol/L。

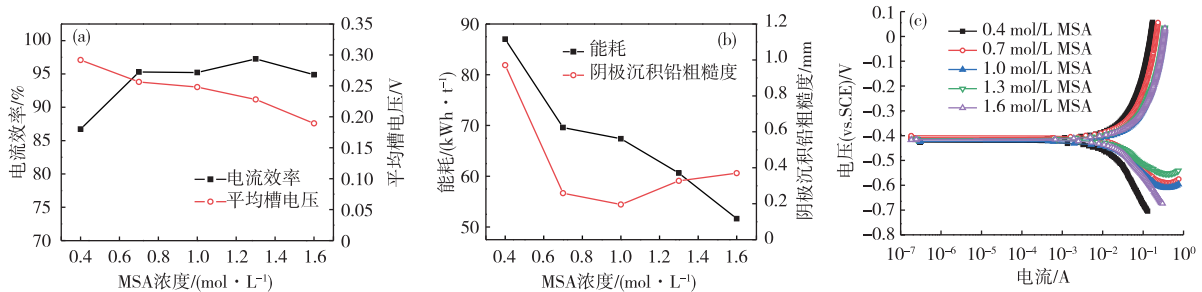


图 3 MSA 浓度对电流效率和槽电压(a)、能耗和阴极铅粗糙度(b)以及极化曲线(c)的影响

Fig. 3 Effects of MSA concentration on current efficiency and cell voltage (a), energy consumption and cathode lead roughness (b), and polarization curve (c)

## 2.3 电流密度

研究了甲基磺酸铅浓度为 0.5 mol/L,甲基磺酸浓度为 1.0 mol/L,电解温度为 20 °C,电解时间 6 h 条件下,电流密度对铅电解精炼的影响,结果如图 4 所示。随着电流密度的增大,电流效率逐渐降低,槽电压和能耗逐渐升高,原因在于电流密度增大时,阴极铅离子沉积速度加快,阴极附近铅离子消耗加快,浓差极化增大,且电流密度增大导致平均槽电压升高,达到氢气析出电位,从而使电流效

率降低。

由图 4b 可见,当电流密度增加时,沉积铅的粗糙度先降低后升高,当电流密度较低时,沉积铅较疏松,形成枝晶长短不一的粗糙表面,当电流密度增加到 220 A/m<sup>2</sup>时,生成铅更为致密,使得整体粗糙度下降,然而随着电流密度继续增大,阴极铅的沉积速度和质量都随之增加,沉积铅枝晶生长迅速,从而使阴极沉积铅粗糙度增大。综合能耗、阴极铅形貌等因素,选择电流密度为 220 A/m<sup>2</sup>。

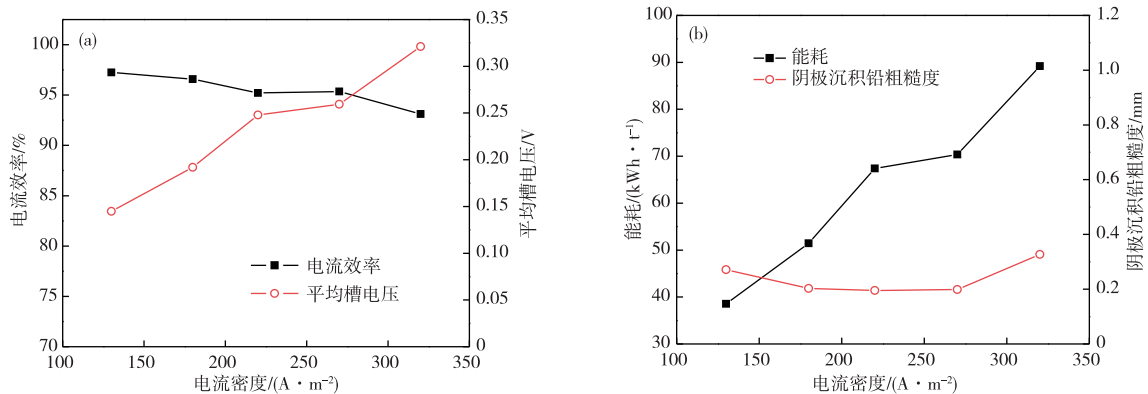


图 4 电流密度对电流效率和槽电压(a)、能耗和阴极铅粗糙度(b)的影响

Fig. 4 Effects of current density on current efficiency and cell voltage (a), energy consumption and cathode lead roughness (b)

### 2.4 温度

在甲基磺酸铅浓度 0.5 mol/L、甲基磺酸浓度 1.0 mol/L、电流密度 220 A/m<sup>2</sup>、电解时间 6 h, 分别于 20、30、40、50、60 °C 条件下, 考察电解温度对于铅电解精炼的影响, 结果如图 5 所示。升高温度时, 电流效率先上升后降低, 在 40 °C 时达到最高, 为 99.72 %, 同时能耗达到最低, 为 42.36 kWh/t。

随着温度的升高, 平均槽电压总体呈下降趋势, 不过在 40 °C 以上时, 温度对槽电压无明显影响, 这是因为, 温度升高促进了溶液中的离子扩散, 减小了溶液的浓差极化, 使得平均槽电压降低, 这与图 5c 中规律吻合, 升高温度能显著加速阳极溶解, 降低阳

极过电位, 使反应电压降低, 而对阴极影响不明显。从图 5b 可以看出, 能耗在 40 °C 时达到最低, 这是因为升温降低了平均槽电压, 继续提高温度时因为电流效率的降低, 导致在槽电压接近的情况下能耗升高。而随着温度升高, 阴极铅枝晶的生长更快速, 使沉积铅的粗糙度增大, 50 和 60 °C 时阴极板粗糙度下降, 是因为温度升高使边缘枝晶生长迅速且所占质量较大, 使得阴极板面上沉积的铅量变少, 使板面上的铅粗糙度降低, 另外边缘枝晶生长过快过长也使短路更容易发生, 影响电解正常进行。综合考虑电流效率、能耗、阴极铅形貌和避免短路, 温度选择 40 °C。

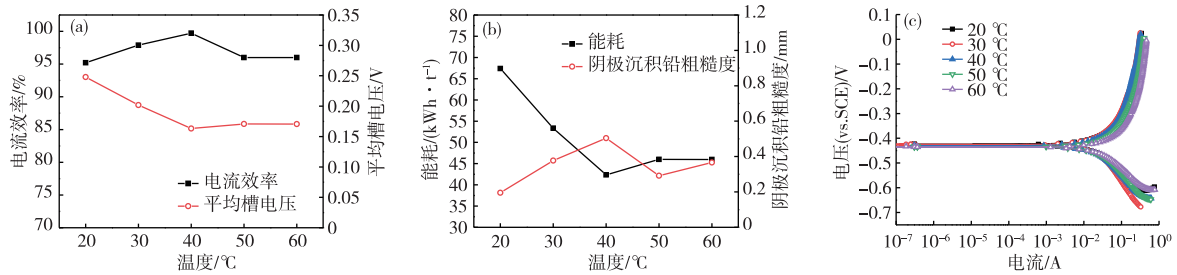


图 5 温度对电流效率和槽电压(a)、能耗和阴极铅粗糙度(b)以及极化曲线(c)的影响

Fig. 5 Effects of temperature on current efficiency and cell voltage (a), energy consumption and cathode lead roughness (b), and polarization curve (c)

### 2.5 添加剂

研究了木质素磺酸钙和磷酸作为添加剂对铅电解沉积的影响, 在甲基磺酸铅浓度为 0.5 mol/L, 甲基磺酸浓度为 1.0 mol/L, 20 °C 条件下, 电流密度为 220 A/m<sup>2</sup>, 电解时间 6 h, 分别在电解液中添加 2.0、4.0 g/L 木质磺酸钙或 2.0、4.0 g/L 磷酸, 试验结果如表 1 所示。添加木质磺酸钙能显著提高电流效率并降低沉积铅的表面粗糙度, 因为木质磺酸钙是良好的阴离子表面活性剂, 可抑制铅枝晶的生长, 使得阴极表面平整致密, 且添加 2.0 g/L 木质磺酸钙即可取得良好的效果, 添加 4.0 g/L 木质磺酸钙时由于其增大溶液黏度且吸附在阴极, 将显著提升阴极

过电位, 从而导致槽电压和能耗上升。另外, 添加木质磺酸钙时沉积铅较无添加剂条件下更难剥离。添加 2.0 g/L 磷酸对铅的电解精炼无明显影响, 而增加磷酸的添加量到 4.0 g/L 后, 平均槽电压和能耗均有所降低, 但是阴极铅枝晶生长迅速, 在电解进行到 4.5 h 时最长的枝晶便会接触到阳极板而使体系短路, 此时由于优势枝晶的过度生长, 阴极铅高低差过大, 粗糙度失去了表征意义。这是因为, 较高浓度磷酸的添加能增加体系中游离酸浓度, 一定程度上降低了溶液电阻, 进而降低了槽电压与能耗, 但是较高浓度磷酸加速了阴极沉积, 使得阴极优势枝晶生长过于迅速, 不利于长时间的电解精炼。

表 1 添加剂对电流效率、槽电压、能耗、阴极铅粗糙度的影响

Table 1 Effects of additives on current efficiency, cell voltage, energy consumption and cathode lead roughness

添加剂	电流效率/%	平均槽电压/V	能耗/(kWh·t <sup>-1</sup> )	阴极铅粗糙度/mm
无	95.2	0.248	67.38	0.195
2 g/L 木质磺酸钙	100.0	0.280	71.87	0.085
4 g/L 木质磺酸钙	99.4	0.343	89.26	0.082
2 g/L 磷酸	97.8	0.245	64.82	0.197
4 g/L 磷酸	98.2	0.195	51.35	-

采用极化曲线测试进一步研究了表面添加剂的作用机制,结果如图6所示。添加木质素磺酸钙主要对阴极反应产生影响,会显著降低铅在阴极沉积的电流密度,从而提升阴极过电位,导致槽电压的增大,而对于铅在阳极溶解反应的影响较少,因此,木质素磺酸钙主要是通过阴极的吸附,提升阴极铅沉积过电位而急剧降低阴极铅表面粗糙度。而添加磷酸对阳极和阴极电化学反应没有显著影响,只是影响阴极铅的沉积形貌。综合考虑槽电压、电流效率等因素,不添加磷酸,且在需要获得平整致密的阴极铅时添加剂选择2.0 g/L木质素磺酸钙,若需要沉积铅更易与阴极板剥离,则不需添加木质素磺酸钙。

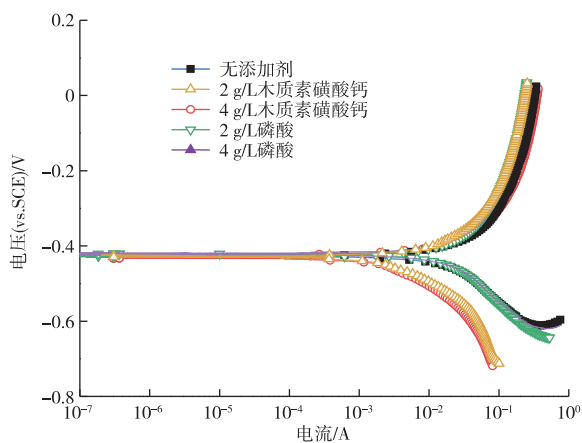


图6 添加剂对极化曲线的影响

Fig. 6 Effects of additives on polarization curve

### 3 结论

1) 甲基磺酸体系铅电解精炼的优化工艺条件为:铅离子浓度0.5 mol/L、甲基磺酸浓度1.0 mol/L、电流密度220 A/m<sup>2</sup>、温度40 °C、极距40 mm,此条件下获得了质量分数99.99%以上的精铅,此时平均槽电压为0.1633 V,电流效率为99.72%,能耗为42.36 kWh/t,在需要获得平整致密的阴极铅时再添加2.0 g/L木质素磺酸钙。

2) 适当提高铅离子浓度、电流密度和电解温度,以及添加木质磺酸钙,有利于提高电流效率。适当增加电解液游离酸浓度、提高电解液温度和添加磷酸有利于降低槽电压和能耗。添加木质磺酸钙能极大降低阴极铅表面粗糙度,使沉积铅平整致密。

#### 参考文献

[1] 李云,陈永明,薛浩天,等. 氯化铅在碳酸氢铵溶液中的

物相转化机理[J]. 中国有色金属学报,2017,27(7): 1479-1484.

- LI Y, CHEN Y M, XUE H T, et al. Phase transformation mechanism of lead chloride in ammonium bicarbonate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1479-1484.
- [2] 焦志良,陈为亮,张旭,等. 从二次含铅物料中湿法回收铅的研究现状[J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 90-93.
- JIAO Z L, CHEN W L, ZHANG X, et al. Research status of wet recovery of lead from secondary lead-containing materials [J]. Hydrometallurgy, 2014, 33(2): 90-93.
- [3] 唐文忠,张昕红. 湿法炼铅技术现状与进展[J]. 中国有色金属, 2006(11): 74-75.
- TANG W Z, ZHANG X H. Current status and progress of lead hydrometallurgy technology[J]. China Nonferrous Metals, 2006(11): 74-75.
- [4] 邱竹贤. 有色金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985:177-179.
- QIU Z X. Nonferrous Metal Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985:177-179.
- [5] GERON M D, WU M, BUSZTA T, et al. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages [J]. Green Chemistry, 1999, 1(3): 127-140.
- [6] JIN B J, DREISINGER D B. A green electrorefining process for production of pure lead from methanesulfonic acid medium [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 199-207.
- [7] 张著,吴海国,宾智勇,等. 甲基磺酸体系电镀锌及锡合金研究现状[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(2): 36-39.
- ZHANG Z, WU H G, BIN Z Y, et al. Research status of tin and tin alloy electroplating in methanesulfonic acid [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(2): 36-39.
- [8] ZANELLA C, XING S, DEFLORIAN F. Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu-Sn coatings from a methanesulphonic acid electrolyte [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 236: 394-399.
- [9] MARTYAK N M, SEEFELDT R. Additive-effects during plating in acid tin methanesulphonate electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4303-4311.
- [10] WU Z H, DREISINGER D B, URCH H, et al. Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methanesulfonic acid (MSA) [J]. Hydrometallurgy, 2014, 142: 23-35.