



阳极导电材料对铁钨锡合金粉电解铁的影响

范科彪, 郑雅杰, 何汉兵

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 研究阳极导电材料碳素钢、316L 不锈钢、铅钙合金、石墨、钛涂钉板、钛板和铜板在硫酸盐和氯盐体系中对铁钨锡合金粉电解铁的影响。结果表明: 电解 24 h, 上述阳极导电材料在氯盐中的阴极电流效率为 90%、90%、66%、66%、54%、49%、33%, 在硫酸盐中的阴极电流效率为 90%、87%、82%、81%、73%、68%、54%。槽电压均逐渐升高, 在氯盐体系中, 石墨、铅钙合金、钛涂钉板和钛板作阳极导电材料时, 电解液 pH 逐渐降低; 碳素钢、316L 不锈钢和铜板作阳极导电材料时, 电解液 pH 逐渐升高。在硫酸盐体系中, 铜板和碳素钢作阳极导电材料时, 电解液 pH 基本不变; 316L 不锈钢作阳极导电材料时, pH 逐渐升高; 铅钙合金、石墨和钛板作阳极导电材料时, pH 先升高后降低。基于槽电压、阴极电流效率, 选择适宜的电解体系为硫酸盐体系, 该体系中适宜的阳极导电材料为铅钙合金。

关键词: 铁钨锡合金粉; 阳极导电材料; 槽电压; pH; 电流效率

文章编号: 1004-0609(2020)-04-0866-09

中图分类号: TF523

文献标志码: A

在电解过程中, 阳极是电化学反应过程中提供电子、参与其表面电化学反应的重要场所^[1], 电流效率, 能耗及产品的质量与阳极材料的选择息息相关。

阳极分为可溶性阳极和不溶性阳极两类, 可溶性阳极作为被提纯的材料或电镀的纯金属在阳极溶解, 起导电和补充金属离子的作用^[2]。要求其导电性好, 标准电极电位较负, 机械强度和加工性能好。例如, 为了获得纯度较高的金属铜, 采用火法精炼的粗铜板作为可溶性阳极进行电解; 镀镍工业中采用镍板作为可溶性阳极为阴极提供 Ni^{2+} 等。不溶性阳极则主要起导电作用和提供氧化反应场所^[3], 一般要求导电性好、耐蚀性强, 尽可能不溶解或少溶解, 具有良好的电催化性等。传统的不溶性阳极材料包括铂金、石墨及铅合金阳极^[4]。铂金价格昂贵, 推广应用受到很大限制; 石墨与铅合金阳极高电流电解时发生溶蚀, 析氧过电位大, 能耗较大, 尤其是阳极中有毒的铅会在溶液中溶解, 对阴极过程造成影响^[5]。另一类新型不溶性阳极是指镀铂不溶性阳极和金属氧化物涂层阳极。镀铂不溶性阳极具有较高的析氧电位, 在酸性环境下使用, 消耗量很高, 主要应用于贵金属电镀槽中。金属氧化物涂层电极是将电催化活性的金属氧化物附载于导电

性和耐蚀性良好的基体表面^[6], 具有尺寸稳定、工作电压低、寿命长、电催化性能高等优点^[7-9]。不溶性阳极主要在氯碱、氯酸盐、硫酸、电镀、冶金、电解水、污水处理、有机合成等工业领域获得应用^[10-12]。湿法炼锌、铜中以铅基合金作为阳极电解提取硫酸锌、硫酸铜溶液中的锌、铜^[13]; 不锈钢作为处理染料废水的电极材料, 对有机污染物具有较好的电催化降解作用, 采用三维电极法时, 能在较短时间内达到优异的脱色效果^[14-15]。Pt/Ti 电极作为阳极处理印染废水, 可将废水中有机污染物氧化为 CO_2 和水^[16]。电镀锡生产线上采用钛基材料作为不溶性阳极进行电镀^[17]。不溶性阳极也可用作回收废旧金属或合金中有价金属的阳极导电材料, 但这方面的研究相对较少。钛板在电解回收硬质合金中的钴工艺中用作导电材料^[18-22], 表现出优良的导电性和耐腐蚀性。

铁钨锡合金粉是钨渣经过高温还原熔炼所得的产品, 铁与钨、锡的标准电极电位相差较大, 控制合适的电解条件, 合金中的铁优先溶解出来并在阴极沉积, 钨锡则不溶解而富集在阳极泥里, 实现铁的回收和钨锡的富集。但是, 铁钨锡合金粉钨含量高, 导致其密度高、脆性大, 实验表明浇铸或压延成阳极板容易断

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2017SK2254)

收稿日期: 2019-04-20; 修订日期: 2019-09-20

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 0731-88836285; E-mail: zyj@csu.edu.cn

裂。目前, 未见对铁钨锡合金粉电解回收铁的研究报道。因此, 本文作者拟在实验中直接将铁钨锡合金粉盛装在容器里, 选择适当的导电材料作为阳极, 在此基础上研究了铜板、钛板、不锈钢、碳素钢、石墨、铅钙合金, 钛涂钉板在氯盐和硫酸盐体系中对铁钨锡合金粉电解铁的影响, 以为铁钨锡合金粉或者类似金属、合金的电解回收遴选出合适的阳极导电材料和电解液体系。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用铁钨锡合金粉来自湖南某钨冶炼厂, 外观呈球状, 粒径小于 3.00 mm, 密度为 5.60 g/cm³, 经振磨机磨至粒径小于 0.07 mm 后溶解分析其主要化学成分, 结果如表 1 所列, XRD 谱如图 1 所示。

表 1 铁钨锡合金粉的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of Fe-W-Sn alloy powder (mass fraction, %)

Fe	W	Sn	C	Si	Mn	Ta	Nb
72.00	6.98	6.91	2.92	2.00	0.35	0.18	0.74

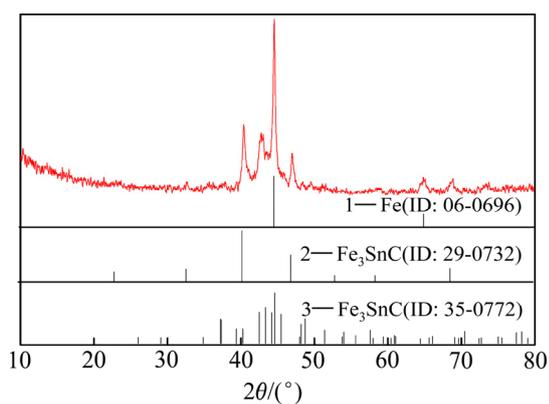


图 1 铁钨锡合金粉 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Fe-W-Sn alloy powder

图 1 所示 XRD 谱分析表明, 铁钨锡合金粉中的 Fe 以单质 Fe、Fe₃C 和 Fe₃SnC 的形式存在, 其他元素由于含量低, 结晶性不好, 未检测到对应的特征峰。

1.2 实验装置及方法

实验装置示意图如图 2 所示。

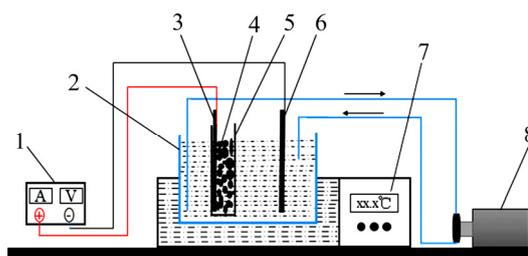


图 2 电解实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electrolytic experimental device: 1—DC power supply; 2—Electrolytic cell; 3—Anode conductive plate; 4—Fe-W-Sn alloy; 5—Anode sleeve; 6—Cathode plate; 7—Digital thermostat water bath; 8—Peristaltic pump

实验方法如下所述:

1) 阳极制备: 以不同材料的金属或合金板作为导电材料, 3000 目涤纶滤布作为阳极袋, 先将导电材料紧贴着插入阳极袋一侧, 再向阳极袋中均匀填充铁钨锡合金粉;

2) 阴极制备: 以 316L 不锈钢(65 mm×91 mm×3 mm)作阴极, 背面绝缘, 正面分别用粗细砂纸打磨光亮后, 再用 10%稀盐酸清洗, 接着用蒸馏水冲洗 2~3 遍, 吹干称量质量, 待用。

3) 电解液配制: 量取一定体积的蒸馏水倒入烧杯, 将所需质量的硫酸亚铁(AR, 国药集团化学试剂有限公司生产)、硫酸铵(AR, 衡阳凯信化工股份有限公司生产)和抗坏血酸(AR, 广州化学试剂厂生产)加入烧杯中, 搅拌至完全溶解, 再加氨水和蒸馏水调整 pH 和体积至规定值, 即为硫酸盐体系的电解液。氯盐电解液则预先用还原铁粉(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产)和盐酸(AR, 成都市科隆化学品有限公司生产)配制成高浓度储液, 再量取一定体积的储液用蒸馏水稀释至一定体积, 加入氯化钠和抗坏血酸搅拌使其溶解, 再用氢氧化钠和蒸馏水将 pH 和体积调至规定值。

4) 电解: 将配制好的电解液转移至自制聚四氟乙烯电解槽(15 cm×9 cm×13 cm), 再将电解槽置于数显恒温水浴锅(HH-S2, 上海光正仪器有限公司生产)中加热至适当温度, 阴阳极平行置于电解槽内调整至适当极距, 接通电解液循环系统并调整至适当流量, 接通电源(PS305D, 郑州长城科工有限公司生产)电解。电解结束后, 切断电源, 取出阴极板用蒸馏水冲洗 3 遍以去除夹带的电解液, 烘干, 称量质量, 计算电流效率。观察阳极导电材料腐蚀情况。

2 铁钨锡合金粉电解铁热力学分析

2.1 铁与钨锡分离的基本原理

电解分离的原理是基于物质的电位差异, 各种物质选择性溶解而实现分离。铁钨锡合金粉中的元素为 Fe、W、Sn、C、Si、Mn、Ta 和 Nb 等, 电解过程阳极发生反应的表 2 所列。

表 2 电解过程阳极可能发生的反应

Table 2 Possible reaction of anode in electrolysis

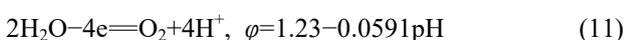
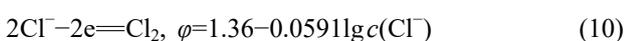
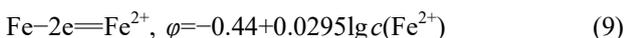
Electrode reaction	φ/V	No.
$Fe-2e=Fe^{2+}$	-0.44	(1)
$W+2H_2O-4e=WO_2+4H^+$	-0.12	(2)
$W+3H_2O-6e=WO_3+6H^+$	-0.09	(3)
$Sn-2e=Sn^{2+}$	-0.41	(4)
$2Ta+5H_2O-10e=Ta_2O_5+10H^+$	-0.81	(5)
$2Nb+5H_2O-10e=Nb_2O_5+10H^+$	-0.65	(6)
$Mn-2e=Mn^{2+}$	-1.17	(7)
$Si+2H_2O-4e=SiO_2+4H^+$	-1.18	(8)

由表 2 可知, 标准电极电位比铁正的 W、Sn 不会溶解, 而标准电极电位比铁负的 Ta、Nb、Si 被氧化为氧化物而富集在阳极泥里, 最终电化学溶解进入电解液的只有 Fe 和 Mn。由于铁的标准电极电位正于锰的电极电位, Fe^{2+} 将优先于 Mn^{2+} 在阴极还原。

2.2 阳极副反应

2.2.1 氯盐体系的阳极副反应

铁钨锡合金粉成分复杂, 在电解刚开始的一段时间内, 阳极主要发生铁的溶解反应(9), 随着电解的进行, 阳极铁的品位降低, 由于不溶物含量增大以及颗粒的空化, 或者导电材料与铁钨合金颗粒及颗粒与颗粒之间接触不紧密都会使电阻增大, 阳极极化加剧而使氯气和氧气析出。阳极析氯时, 不仅使电解液的酸度增加, 还容易恶化操作环境和增大设备防腐难度^[23] 其电极反应如式(10)~(11)所示。



由式(10)和(11)可知, 氯和氧的析出与其标准电极电位、pH 及 Cl^- 浓度有关。因此, 氯气和氧气的析出顺序受电解体系的控制。图 3 所示为 $Cl-H_2O$ 系的电位-pH 图。

由图 3 可知, Cl^- 的稳定区域分布在 pH 的全部刻度上, 且完全覆盖水的稳定区。 Cl_2 能够使水氧化, 按照反应($Cl_2+H_2O=2Cl^-+2H^++0.5O_2$)析出 O_2 , 析出的 O_2 可以使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。 Cl_2 只是在 pH 较低的溶液中才能够存在, 在较高 pH 下则转化为 HClO。HClO 是一种弱酸, 其平衡 pH 为 7.5。HClO 是一种强氧化剂, HClO 和 ClO^- 的稳定区都在水和 Cl_2 (酸性溶液中)之上, 说明次氯酸或者次氯酸盐都能将水和氯化物氧化(酸性溶液中)生成氧气和氯气^[24]。同时, 从图 3 可以看出, Cl_2 的电位比 O_2 的电位正, 所以在阳极氧化过程中, 在不考虑两者的过电位的条件下, 氧气将优先于氯气析出。本实验中控制 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 浓度为 350 g/L, NaCl 浓度为 15 g/L, pH 值为 4.0, Cl^- 的总浓度为 3.80 mol/L, 则 $\varphi_{Cl^-/Cl_2}=1.36-0.0591\lg c(Cl^-)=1.33\text{ V}$, $\varphi_{H_2O/O_2}=1.23-0.0591\text{pH}=0.99\text{ V}$ 。因此, 即使在高浓度的氯盐体系中, 氯气的析出电位也正于氧气的析出电位。但是, 气体的析出往往伴随较高的超电压, 其大小受阳极材料的影响, 故阳极发生析氯或者析氧反应还与电极材料相关。

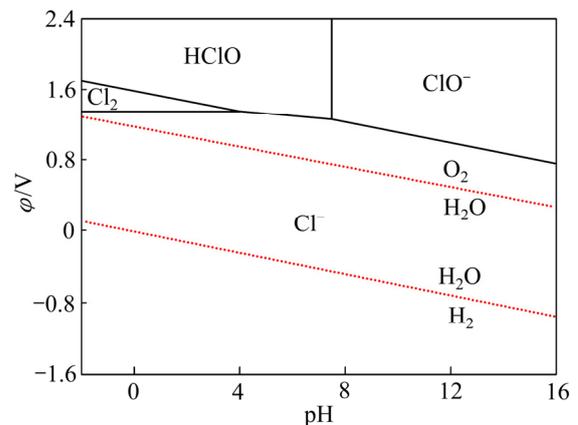
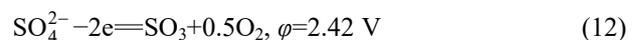


图 3 $Cl-H_2O$ 系的电位-pH 图

Fig. 3 Potential-pH diagram of $Cl-H_2O$ system ($T=298\text{ K}$; $a=1$; $p_{O_2}=p_{H_2}=p_{Cl_2}=101\text{ kPa}$)

2.2.2 硫酸盐体系的阳极副反应

铁钨锡合金粉电解至铁品位降低到一定程度时才会发生副反应, 由反应(12)可知, SO_4^{2-} 的氧化电位远正于水的氧化电位, 故阳极不易发生 SO_4^{2-} 的氧化反应, 只会发生水的分解反应(11)。



本实验中加入 $(NH_4)_2SO_4$ 作为支持电解质和 pH 缓冲剂, 在一定的条件下, Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 会相互反应生成黄铵铁矾而使电解液变质。在溶液体系中, 平衡反应主要由表 3 所列的反应式构成。实验控制

表3 Fe³⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-H₂O 系的主要反应式和热力学平衡方程式^[25]

Table 3 Reaction and thermodynamic equations for Fe³⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-H₂O system

Chemical reaction	Thermodynamic formulation(298K)	No.
NH ₄ ⁺ +3Fe ³⁺ +2SO ₄ ²⁻ +6OH ⁻ ==NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	pH=-1.82-1/6lg[NH ₄ ⁺]-1/2lg[Fe ³⁺]-1/3 lg[SO ₄ ²⁻]	(13)
3F ₂ O ₃ +9H ₂ O+2 NH ₄ ⁺ +4 SO ₄ ²⁻ ==6OH ⁻ +2NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	pH=2.89+1/3lg[NH ₄ ⁺]+2/3lg[SO ₄ ²⁻]	(14)
2Fe ³⁺ +6OH ⁻ ==Fe ₂ O ₃ +3H ₂ O	pH=-0.25-1/3lg[Fe ³⁺]	(15)
Fe ³⁺ +3OH ⁻ ==Fe(OH) ₃	pH=1.53-1/3lg[Fe ³⁺]	(16)

FeSO₄·7H₂O 浓度为 400 g/L, (NH₄)₂SO₄ 浓度为 100 g/L, 假定溶液中 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的摩尔浓度等于其活度, 即[SO₄²⁻]=1.05 mol/L, [NH₄⁺]=0.21 mol/L, 在此条件下作 Fe³⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-H₂O 系 lgFe³⁺-pH 平衡图, 结果如图 4 所示。

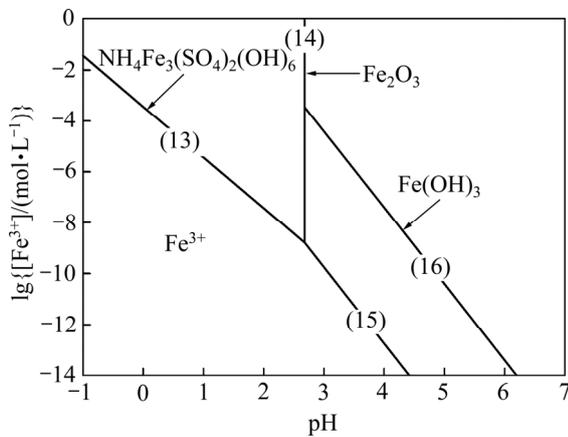


图4 Fe³⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-H₂O 系 lgFe³⁺-pH 图
Fig. 4 lgFe³⁺-pH diagram of Fe³⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-H₂O system

由图 4 可知, 黄铵铁矾的稳定区域的 pH 值范围为-1~2.68, 在此范围内 Fe³⁺将以矾盐形式沉淀, 一部分黄铵铁矾会附着在阳极袋上阻碍电解液的流动, 一部分沉淀在电解槽底部, 还有一部分分散在电解液中并随电解液的流动少部分沉积在阴极板上, 如此一来, 不仅会增大槽电压, 还会污染阴极产品。此外, 沉矾过程为放酸反应, 酸度的增大会使得 Fe²⁺的还原更加困难, 降低电流效率。由反应(13)~(16)可知, 铁矾的生成需要 Fe³⁺。因此, 只要减少 Fe³⁺的生成就可以截断黄铵铁矾的生成途径。故实验中除了遴选出合适的阳极外, 还应加入适量的抗氧化剂。

3 结果与讨论

3.1 氯盐体系中阳极导电材料对电解过程的影响

在 FeCl₂·4H₂O 浓度 350 g/L、NaCl 浓度 15 g/L、

抗坏血酸浓度 1 g/L、起始 pH 为 4.0、电流密度 500 A/m²、温度 50 °C、极距 4.5 cm、电解液循环速率 15 mL/min 的条件下电解 24 h, 考察不同的阳极导电材料对槽电压、pH 和电流效率的影响。

3.1.1 氯盐体系中阳极导电材料对槽电压的影响

图 5 所示为氯盐体系中阳极导电材料对槽电压的影响。由图 5 可知, 随着电解的进行, 实验所用的阳极导电材料槽电压均呈升高趋势。其中, 铜板槽电压变化最小, 但是电解 6 h 后就被溶断。其次是石墨、钛涂钉板、316L 不锈钢、碳素钢和钛板, 电解 24 h 后, 槽电压分别由 1.37、2.87、2.41、1.29 和 1.10 V 升高至 2.20、3.73、4.20、4.23 和 7.92 V。波动范围最大的是铅钙合金, 电压一直在上下跳动, 电解至 4h 时, 槽电压已在 5.65~17.57 V 之间跳动, 为了保护电源, 不得不停止电解, 取出铅钙合金, 发现其表面生成一层白色沉积物, 刮取沉积物并经 XRD 鉴定为 PbCl₂, 其 XRD 谱如图 6 所示。PbCl₂ 应该由铅钙合金表面的金属铅或者是二氧化铅与盐酸反应生成, 其形成机理如反应(17)~(20)所示:

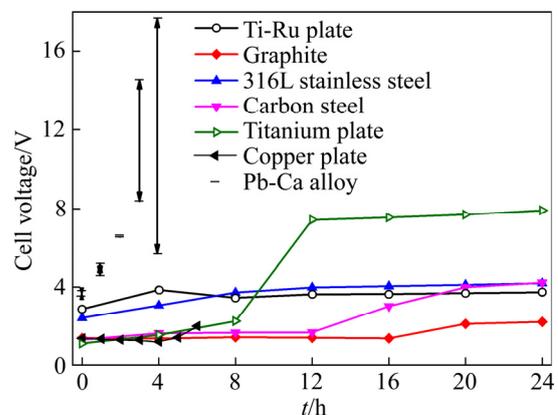
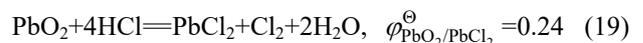


图5 氯盐体系中阳极导电材料对槽电压的影响
Fig. 5 Effect of anode conductive materials on cell voltage in chloride salt system (↔ represents fluctuation range of cell voltage of Pb-Ca alloy in a very short time)

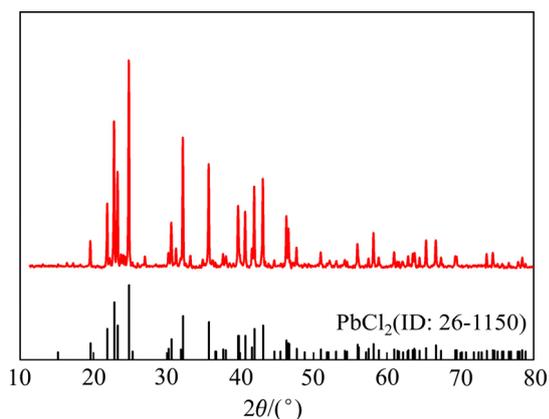


图6 铅钙合金表面沉积物的XRD谱

Fig. 6 XRD pattern of surface deposits of Pb-Ca alloy

氯化铅是不导电的, 铅和二氧化铅则具有较好的导电性。因此, 槽电压波动的原因可能是氯化铅的生成是从局部开始的, 反应(17)生成的氯化铅不导电, 所以槽电压较高, 而反应(18)生成的二氧化铅导电性较好, 槽电压较低, 反应(19)则将二氧化铅转化为不导电的氯化铅, 致使槽电压升高。这些反应不断的交替进行, 阳极导电材料表面不断被氯化铅覆盖。因此, 槽电压呈波动式上升趋势。铜板的槽电压随电解的进行逐渐升高, 电解6 h后, 槽电压从1.30 V升高至1.93 V, 此时铜板已经在液面处溶断。碳素钢、316L不锈钢、钛板都不同程度的发生了溶解, 不锈钢溶解在阴极沉积一层墨绿色沉淀。钛在阳极极化时, 表面 TiO_2 膜随极化增大而不断增厚。在氯盐体系中, 当极化增大时, $\text{Cl}_2(\text{Cl}^-)$ 开始在膜表面的一些活性点上析出, 使得该膜成为 $\text{Cl}_2(\text{Cl}^-)$ 富集而 H_2O 、 OH^- 、 O_2 等成膜剂贫乏区域, 阻碍了膜生长, 钛的钝态无法建立和维持, 极易被活性溶解^[26]。当阳极电极电位大于破膜电位后, 受峰值电场力的影响, 膜被击穿, 基体Ti迅速活性溶解。钛板溶解导致一些微细颗粒进入电解液, 使电解液呈灰色泥浆状。钛涂钉电极和石墨对析氯反应有较强的催化作用, 阳极析氯反应较为剧烈, 操作环境恶劣。

3.1.2 氯盐体系中阳极导电材料对pH的影响

图7所示为不同的阳极导电材料对pH的影响。由图7可知, 随着电解的进行, 使用铅钙合金、钛板、石墨和钛涂钉板作为阳极导电材料时, 电解液的pH先急剧下降, 而后基本保持不变。电解1 h后, 铅钙合金的pH由4.0急剧降至0.7, 电解4 h后, 钛涂钉板和石墨的pH由4.0分别降至0.9和1.5, 而后基本保持不变。这是因为使用不溶性阳极时, 阳极不仅发生铁的溶解反应, 导电材料表面还伴随着析氧或者析氯

反应, 电解水产生的 H^+ 或者阳极析出的氯气与水反应

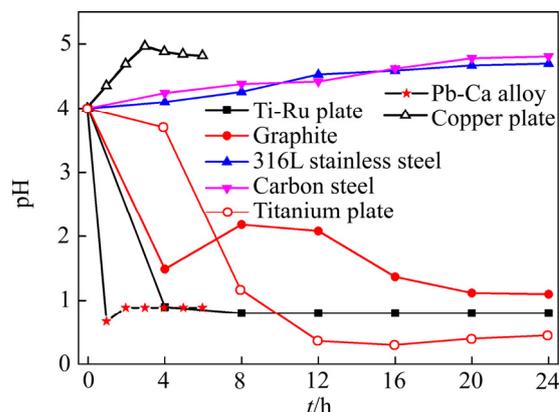


图7 氯盐体系中阳极导电材料对pH的影响

Fig. 7 Effect of anode conductive materials on pH value in chloride salt system

生成的HCl和HClO使得电解液酸度迅速增大, 而后pH基本不变。因为酸度增大以后阴极以析氢为主, H^+ 的产生和消耗基本达到平衡。使用碳素钢、316L不锈钢和铜板作为阳极导电材料时, pH值随着电解的进行逐渐升高, 电解24 h后pH分别由4.0升高至4.8、4.7和4.8。因为使用这几种导电材料时, 其氧化电位均负于氧气和氯气的析出电位。随着电解的进行, 若铁钨锡合金发生钝化, 阳极导电材料自身的溶解反应优先于析氧和析氯反应, 故阳极上没有氧气或者氯气析出。阴极上则铁和氢共同析出, 故pH逐渐增大。

3.1.3 氯盐体系中阳极导电材料对阴极电流的影响

图8所示为阳极导电材料对阴极电流效率的影响。由图8可知, 氯盐体系中各种阳极导电材料对应的阴极电流效率大小顺序为: 碳素钢90% = 316L不锈

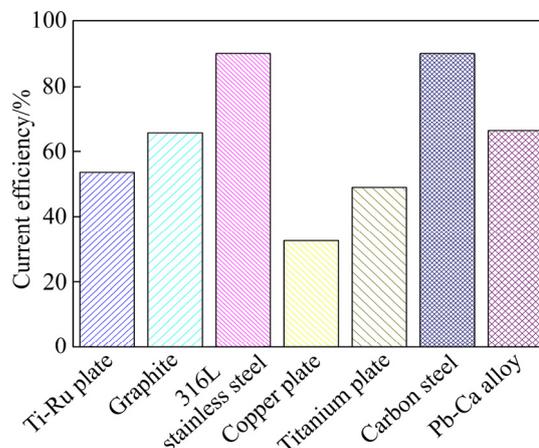


图8 氯盐体系中阳极导电材料对阴极电流效率的影响

Fig. 8 Effect of anode conductive materials on cathode current efficiency in chloride system

钢 90% > 铅钙合金 66% > 石墨 66% > 钛涂钉板 54% > 钛板 49% > 铜板 33%。这基本与电解液 pH 的下降顺序一致, 可以用能斯特方程(20)~(21)解释。铁的标准还原电极电位比氢的标准还原电位负, 由式(21)可知, pH 值越小, 氢的标准还原电极电位越正, 越不利于铁的还原。使用不溶性阳极时, 阳极发生的副反应产生酸使得 pH 降低, 所以电流效率较低。使用可溶性阳极时, 阳极不会发生析氧和析氯反应, pH 只会逐渐升高, 故电流效率比使用不溶性阳极时高。但是, 可溶性阳极的溶解消耗了大部分电流, 铁钨锡合金粉溶解得较少, 阳极电流效率同样较低, 且增大了更换电极的成本。在几种不溶性阳极中, 石墨的槽电压较为稳定且阴极电流效率最高。因此, 在氯盐体系中选择石墨作为导电材料较为合适。

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Fe}^{2+}] \quad (20)$$

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591 \text{ pH} \quad (21)$$

3.2 硫酸盐体系中阳极导电材料对电解过程的影响

在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度 400 g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度 100 g/L、抗坏血酸浓度 1 g/L、起始 pH 为 2.5、电流密度 300 A/m^2 、温度 50°C 、极距 4.5 cm、电解液循环速率 15 mL/min 的条件下电解 24 h, 考察不同的阳极导电材料对槽电压、pH 和阴极电流效率的影响。

3.2.1 硫酸盐体系中阳极导电材料对槽电压的影响

如图 9 所示为不同阳极导电材料对槽电压的影响。由图 9 可知, 采用铜板、316L 不锈钢、碳素钢及钛涂钉板作为阳极导电材料时, 槽电压随着电解时间的延长基本不变, 电解 24 h 后, 其槽电压分别由 2.40、3.60、3.63 和 2.26 V 缓慢升高至 2.40、3.70、3.70 和

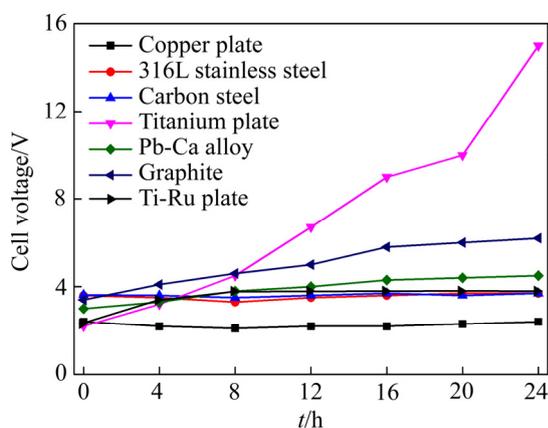
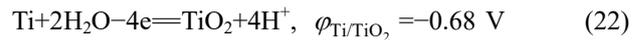


图 9 硫酸盐体系中阳极导电材料对槽电压的影响

Fig. 9 Effect of anode conductive materials on cell voltage in sulfate system

3.76V。石墨和铅钙合金的槽电压的变化趋势较为明显, 其槽电压分别由 3.40 V 和 3.00 V 升高至 6.20 V 和 4.50 V。钛板的槽电压升高幅度最大, 电解 24 h 后, 槽电压由 2.20 V 升高至 15.00 V。这是由于随着电解的进行, 钛板的表面按照反应(22)被氧化生成一层致密的 TiO_2 氧化膜, 电阻增大, 并且随着槽电压的升高, 阳极析氧反应越发剧烈, 生成的氧化膜层加厚, 使得槽电压迅速升高直至电流为零。



随着电解的进行, 阳极极化增大, 水分解产生的新生态[O]与碳反应生成 CO 和 CO_2 而使石墨腐蚀, 电解 24 h 后取出石墨, 发现板上出现较深的坑洼, 局部区域甚至已经穿孔。铅钙合金则由于电解液及氧气的冲刷, 电极板表面有一层金属脱离基体而使槽电压升高。钛涂钉板在整个过程中槽电压都较为稳定, 也未发生腐蚀。碳素钢、316L 不锈钢和铜板在电解过程中槽电压较为稳定且比其他几种不溶性阳极的槽电压低, 但是电解 24 h 后都发生了不同程度的腐蚀。其中, 碳素钢腐蚀最为严重, 铜板主要是电解液液面腐蚀最为严重, 这是因为裸露在空气中的铜板与空气反应生产氧化铜或者碱式碳酸铜, 在液面处与酸性电解液反应而腐蚀。316L 不锈钢表面出现了大小不一的点蚀坑, 用发生点蚀的不锈钢继续电解, 则腐蚀速率加快。这是因为 316L 不锈钢出厂前表面做过特殊钝化处理, 一旦钝化膜出现局部腐蚀, 裸露出的新鲜表面就会快速溶解。不锈钢腐蚀不仅降低阳极电流效率、增大成本, 而且基体中的铬、镍进入电解液不仅污染电解液, 镍还会在阴极沉积, 一方面造成阴极产品的污染, 另一方面增加了废电解液的处理难度。

3.2.2 硫酸盐体系中阳极导电材料对 pH 的影响

图 10 所示为不同的阳极导电材料对 pH 的影响。

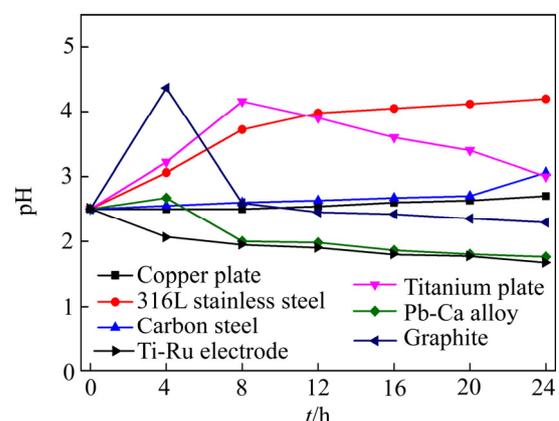


图 10 阳极导电材料对 pH 的影响

Fig. 10 Effect of anode conductive materials on pH value in sulfate system

由图 10 可知, 在电解 24 h 的过程中, 铜板和碳素钢的 pH 基本保持在 2.5 左右, 316L 不锈钢的 pH 由 2.5 升高至 4.3。而铅钙合金、石墨和钛板的 pH 则呈先升高后逐渐降低的趋势, 在电解前 4 h 内, 其 pH 分别由 2.5 升高至 2.7、4.4 和 3.2, 随后前两者的 pH 逐渐降低至 1.8 和 2.3, 钛板的 pH 电解 8 h 后到达峰值 4.2 后才逐渐降至 3.0。钛涂钉板的 pH 随电解的进行由 2.5 逐渐降至 1.7。因为铜板的导电性较好, 槽电压较低, 并未达到氧的析出电位, 而阴极有 H_2 放出, 导致 pH 升高。碳素钢中的铁容易电解出来为阴极源源不断的提供 Fe^{2+} 以减小阴极浓差极化, 故 H_2 析出数量减少。316L 不锈钢由于其具有良好的导电性, 极化较小, 阳极并未发生水的分解或者只有少部分分解, 再因自身有一定的耐腐蚀性, 阳极只有铁钨锡合金粉中的铁以较慢的速度溶解, 阴极浓差极化大, H_2 大量析出。石墨和钛板由于其析氧过电位较高, 电解刚开始的一段时间内, 阳极只发生铁钨锡合金粉中铁的溶解, 随着铁含量的降低, 阳极极化增大, 水开始开始氧化分解出 H^+ , 阴极则是铁和氢共同析出, 所以电解液酸度逐渐增大。钛涂钉板则因为其对析氧反应具有催化作用, 电解刚开始就伴随着水的分解反应, pH 先逐渐降低, 而后因为酸度较低, 阴极以 H_2 的析出为主, 整个体系的反应变成水的电解反应, 所以 pH 保持不变。

3.2.3 硫酸盐体系中阳极导电材料对阴极电流效率的影响

图 11 所示为不同的阳极导电材料对阴极电流效率的影响。由图 11 可知, 不同的阳极导电材料对应的阴极电流效率大小顺序为: 碳素钢 90% > 铜板 87% > 316L 不锈钢 82% > 铅钙合金 81% > 钛板 73% > 石墨

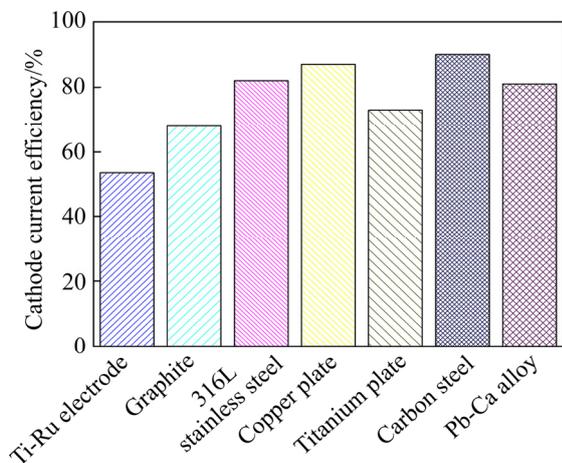


图 11 阳极导电材料对电流效率的影响

Fig. 11 Effect of anode conductive materials on current efficiency in sulfate system

68% > 钛涂钉板 54%。说明在电解过程中, 体系 pH 升高或是降低都不利于提高阴极电流效率。虽然使用碳素钢时, 阴极电流效率较高, 但是碳素钢溶解较快。铜板液面处溶解下来的铜离子会在阴极析出, 稀疏的铜粉末会污染阳泥。316L 不锈钢一旦发生点蚀后就会以较快的速度溶解。铅钙合金在电解过程中槽电压较为稳定, 阴极电流效率较高, 且铅钙合金的价格相对便宜。钛板虽然导电性较好, 但是钝化较快, 电解 24 h 后基本不能导电。石墨在硫酸盐体系中极易被腐蚀而使槽电压升高, 钛涂钉板析氧性能较好, 电解液 pH 下降较快, 阴极电流效率低。综上, 硫酸盐体系中选择铅钙合金作为阳极导电材料较为合适。

4 结论

1) 以碳素钢、316L 不锈钢、铅钙合金、石墨、钛涂钉板、钛板和铜板作为铁钨锡合金粉电解铁的阳极导电材料, 电解 24 h, 上述阳极导电材料在氯盐中的阴极电流效率为 90%、90%、66%、66%、54%、49%、33%, 在硫酸盐中的阴极电流效率为 90%、87%、82%、81%、73%、68%、54%。

2) 槽电压均逐渐升高, 氯盐体系中, 石墨作阳极导电材料时槽电压最稳定为 1.37~2.20 V; 硫酸盐体系中, 铅钙合金作阳极导电材料时槽电压最稳定为 3.00~4.50 V。

3) 在氯盐体系中, 石墨、铅钙合金、钛涂钉板和钛板作阳极导电材料时, 电解液 pH 逐渐降低; 碳素钢、316L 不锈钢和铜板作阳极导电材料时, 电解液 pH 逐渐升高。硫酸盐体系中, 铜板和碳素钢作阳极导电材料时, 电解液 pH 基本不变; 316L 不锈钢作阳极导电材料时 pH 逐渐升高; 铅钙合金、石墨和钛板作阳极导电材料时 pH 先升高后降低。

4) 在氯盐体系中, 铜板(工作 6 h)、碳素钢、316L 不锈钢和钛板腐蚀严重, 铅钙合金(工作 4 h)、石墨和钛涂钉板未发生腐蚀; 在硫酸盐体系中, 铜板、碳素钢、316L 不锈钢和石墨腐蚀严重, 铅钙合金轻微腐蚀, 钛板钝化严重, 钛涂钉板未被腐蚀。基于槽电压稳定、阴极电流效率高和耐腐蚀性强, 选择适宜的电解体系为硫酸盐体系, 该体系中适宜的阳极导电材料为铅钙合金。

REFERENCES

[1] 李远会, 郭忠诚, 陈 阵. 贱金属氧化物不溶性阳极的研

- 究进展[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3): 49-53.
LI Yuan-hui, GUO Zhong-cheng, CHEN Zhen. Research progress of insoluble base metal oxide anodes[J]. Electroplating and Finishing, 2011, 30(3): 49-53.
- [2] 刘军梅, 王海林. 金属氧化物涂层钛阳极的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(11): 17-23.
LIU Jun-mei, WANG Hai-lin. Research progress of titanium anodes coated with metal oxide in electroplating industry[J]. Plating and Finishing, 2012, 34(11): 17-23.
- [3] 郝成强. DSA 钛阳极在电镀行业中的应用[J]. 印制电路信息, 2006(3): 22-24.
HAO Cheng-qiang. Application of the Ti-anode in plating industry[J]. Printed Circuit Information, 2006(3): 22-24.
- [4] 张小弟, 李伟善, 林毅. 钛基涂层氧化物析氧阳极材料的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(12): 51-54.
ZHANG Xiao-di, LI Wei-shan, LI Yi. Research progress of Ti-based coated oxide as oxygen evolution anode material[J]. Electroplating and Finishing, 2007, 26(12): 51-54.
- [5] 孟惠民, 史艳华, 余宏英, 孙冬柏, 王旭东. 绿色环保的 DSA 电极的应用进展[J]. 材料保护, 2007, 40(11): 53-56.
MENG Hui-min, SHI Yan-hua, YU Hong-yin, SUN Dong-bo, WANG Xu-dong. Application progress of green DSA electrodes[J]. Materials Protection, 2007, 40(11): 53-56.
- [6] 胡新发, 刘全军, 廖世军. 钛基涂层不溶性阳极的开发与研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 41-45.
HU Xin-fa, LIU Quan-jun, LIAO Shi-jun. Development and research progress of titanium-based coating insoluble anode[J]. Materials Protection, 2008, 41(8): 41-45.
- [7] 王丽艳, 王宝辉, 吴红军, 陈微, 刘威, 李佳. 阳极涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2): 176-182.
WANG Li-yan, WANG Bao-hui, WU Hong-jun, CHEN Wei, LIU Wei, LI Jia. Advance in DSA anode coating[J]. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(2): 176-182.
- [8] 王文兵, 龙晋明, 郭忠诚. 钛基金属氧化物涂层电极的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 46-48.
WANG Wen-bing, LONG Jing-ming, GUO Zhong-cheng. Progress on the investigation of titanium anode coated with metal oxide[J]. Electroplating and Finishing, 2006, 25(7): 46-48.
- [9] THOMASSEN M, SUNDE S. Electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER)[C]// BESSARABOV D, WANG Hai-jiang, LI Hui, ZHAO Na-na. PEM Electrolysis for Hydrogen Production. Boca Ration: CRC, 2016: 35-64.
- [10] TRASATTI S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15): 2377-2385.
- [11] 王晶, 赵芳, 张勇, 成侃. 钛基二氧化铅电极的制备及其应用[J]. 化学工程师, 2009(5): 45-47.
WANG Jing, ZHAO Fang, ZHANG Yong, CHENG Kan. Preparation and application of Ti-based lead dioxide electrode[J]. Chemical Engineer, 2009(5): 45-47.
- [12] 翟秀静. 重金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
ZHAI Xiu-jing. Heavy metals metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [13] 熊蓉春, 贾成功, 魏刚. 二维和三维电极法催化降解染料废水[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(5): 34-37.
XIONG Rong-chun, JIA Cheng-gong, WEI Gang. Treatment of dyestuffs wastewater with two and three-dimension electrode methods[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29(5): 34-37.
- [14] 贾成功. ·OH 的发生及其在水处理中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2002.
JIA Cheng-gong. The generation and application of hydroxyl radicals in water treatment[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2002.
- [15] VLYSSIDES A G, LOIZIDOU M, KARLID P K. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode[J]. Journal of Hazardous Materials B, 1999, 70(1): 41-52.
- [16] VLYSSIDES A G, PAPAIOANNOU D, LOIZIDOY M. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater[J]. Waste Management, 2000, 20: 569-574.
- [17] 刘军梅, 李璐. 不溶性阳极电镀锡溶液中补 Sn^{2+} 的方法[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(9): 27-31.
LIU Jun-mei, LI Lu. Methods of Sn^{2+} supplement in tin-electroplating solution using insoluble anode[J]. Plating and Finishing, 2015, 37(9): 27-31.
- [18] 柴立元, 钟海云. 电解法回收废旧硬质合金[J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, 126: 38-42.
CHAI Li-yuan, ZHONG Hai-yun. Reclaiming cemented carbide scrap by electrolysis[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1996, 126: 38-42.
- [19] 张外平. 电溶法处理低钴硬质合金废料的研究[J]. 硬质合金, 2006, 23(2): 107-109.
ZHANG Wai-ping. Study on the processing of low-Co cemented carbide scraps by electrochemical method[J]. Cemented Carbide, 2006, 23(2): 107-109.
- [20] 于尧明, 郭湘湘. 电溶法回收废合金的电流效率研究[J]. 硬质合金, 1997, 14(1): 54-56.
YU Yao-ming, GUO Xiang-xiang. Study on current efficiency of electrolytic recovery of waste alloys[J]. Cemented Carbide, 1997, 14(1): 54-56.
- [21] 梁琥琪, 陈世瑄, 胡玉好. 电化学法处理废硬质合金直接

- 回收金属钴和碳化钨[J]. 硬质合金, 1995, 12(2): 89–91.
- LIANG Hu-qi, CHEN Shi-guan, HU Yu-hao. Direct recovery of cobalt metal and tungsten carbide from hard alloy scrap by electrochemical method[J]. Cemented Carbide, 1995, 12(2): 89–91.
- [22] 段冬平. 电溶法处理废硬质合金回收金属钴和碳化钨[J]. 湖南城市学院学报, 1998, 15(5): 43–45.
- DUAN Dong-ping. Dealing with hard alloy scrap by electrolysis and retrieving cobalt metal and tungsten carbide from it[J]. Journal of Yiyang Teachers College, 1998, 15(5): 43–45.
- [23] 何洋, 唐忠阳, 刘旭恒, 陈星宇. 离子膜电解法分离氯化浸出液中宏量铜镍[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2128–2135.
- HE Yang, TANG Zhong-yang, LIU Xu-heng, CHEN Xing-yu. Separation of macro amounts copper from nickel in chloride leaching solution by anion membrane electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2128–2135.
- [24] 中南矿冶学院冶金研究室. 氯化冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 218–221.
- Central South Institute of Mining and Metallurgy. Chloridizing metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 218–221.
- [25] 蔡振勇. 废铁屑还原浸出软锰矿制备硫酸锰及其电解工艺研究[D]. 长沙: 湖南科技大学, 2012.
- CAI Zheng-yong. Preparation of manganese sulfate by reduction leaching of pyrolusite with scrap iron and its electrolytic techniques[D]. Changsha: Hunan University of Science and Technology, 2012.
- [26] 张新革, 火时中. 钛在卤化物水溶液中钝化膜的破裂行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 315–320.
- ZHANG Xin-ge, HUO Shi-zhong. Behaviour of passivity breakdown of titanium in halide aqueous solutions[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(4): 315–320.

Effects of anode conductive materials on electrolytic iron of Fe-W-Sn alloy powder

FAN Ke-biao, ZHENG Ya-jie, HE Han-bing

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of anode conductive materials carbon steel, 316L stainless steel, Pb-Ca alloy, graphite, Ti-Ru Plate, Ti plate and Cu plate on Fe-W-Sn alloy powder electrolytic Fe in sulfate and chloride salt systems were studied. The results show that the cathode current efficiency of the above anode conductive material in the chloride salt is 90%, 90%, 66%, 66%, 54%, 49%, 33%, respectively, and the cathode current efficiency in the sulfate is 90%, 87%, 82%, 81%, 73%, 68%, 54%, respectively. The cell voltages are gradually increased. In the chloride salt system, when the graphite, Pb-Ca alloy, Ti-Ru plate and Ti plate are used as anode conductive materials, the pH of the electrolyte is gradually reduced. When carbon steel, 316L stainless steel and Cu plate are used as anode conductive materials, the electrolyte pH gradually increases. In the sulfate system, when the Cu plate and the carbon steel are used as the anode conductive material, the pH of the electrolyte is basically unchanged, and the pH gradually increases when the 316L stainless steel is used as the anode conductive material, and the pH is first lower after raising when the Pb-Ca alloy, the graphite and the Ti plate are used as the anode conductive material. Based on the cell voltage and cathode current efficiency, a suitable electrolysis system is selected as a sulfate system, and a suitable anode conductive material in the system is a Pb-Ca alloy.

Key words: Fe-W-Sn alloy; anodic conductive material; cell voltage; pH; current efficiency

Foundation item: Project(2017SK2254) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China

Received date: 2019-04-20; **Accepted date:** 2019-09-20

Corresponding author: ZHENG Ya-jie; Tel: +86-731-88836285; E-mail: zyj@csu.edu.cn

(编辑 王超)