



铁钨锡合金粉电解的阳极行为

彭映林¹, 范科彪², 郑雅杰²

(1. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 益阳 413000;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 电解铁钨锡合金回收铁和富集钨锡是一种实现资源综合利用绿色可行的有效途径, 本文利用电化学手段研究了铁钨锡合金粉电解的阳极行为。结果表明: 铁钨锡合金粉电解过程只有铁发生电化学溶解, 电解可实现铁与钨锡的分离, 活化溶解区铁的溶解反应为扩散步骤控制的不可逆过程, 温度升高有利于铁的溶解。铁钨锡合金粉相对于铁粉的自腐蚀电位正移了 0.23 V, 自腐蚀电流密度减小了 86.67%, 铁钨锡合金的阳极极化曲线斜率是铁粉的 2.31 倍, 极化电阻是铁粉的 6.75 倍, 铁钨锡合金粉中的铁比铁粉更难溶解。电流密度越大, 铁钨锡合金越容易钝化, 在适宜的电位范围内, 电位越正越有利于铁的溶解。

关键词: 铁钨锡合金粉; 电解; 阳极行为; 电化学; 钝化

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0227-09

中图分类号: TF591.1

文献标志码: A

引文格式: 彭映林, 范科彪, 郑雅杰. 铁钨锡合金粉电解的阳极行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 227-235. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39703

PENG Ying-lin, FAN Ke-biao, ZHENG Ya-jie. Anode behavior of Fe-W-Sn alloy powder electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 32(1): 227-235. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39703

铁钨锡合金粉是钨渣经高温碳还原熔炼得到的中间产品, 主要成分为 Fe、W、Sn、C 和 Si, 并含有少量 Mn、Ta 和 Nb, 外观呈球状, 粒径小于 3 mm, 密度为 5.6 g/cm³[1]。钨渣是以黑钨矿或白钨矿为主要原料生产 WO₃ 或仲钨酸铵(APT)过程中排出的固体废物[2-3]。目前, 我国钨渣总量已经达到 100 万 t 左右, 且以每年产出钨渣 7 万 t 的速度增长[4]。钨渣中含有 1%~4%W、10%~25%Fe、3%~20%Mn、1%~20%Ca、3%~8%Si^[5]以及少量的 Ta、Nb、Sc、Sn 等多种有价元素[6], 其中的有价金属回收价值较大。

对于钨渣中有价元素的回收主要集中在对 W、Ta、Nb、Sc、Mn 等的回收研究[7-13], 而对其中含量较高的 Fe 回收的研究较少[14]。MACHOB^[15]研究将钨中间产物与硫酸钠在高温电炉中经还原熔炼,

以铁合金的形式回收 W 和 Fe, 其回收率分别为 93% 和 98.8%。湖南冶金研究所^[4]开发了钨渣电炉还原熔炼的工艺流程, 控制炉温 1500~1600 °C, W、Ta、Nb 和 Fe 进入铁合金, 铁合金中含 0.45% (Nb+Ta) 和 6.22% W。戴艳阳等^[16]研究以钨渣为原料, 经浸出、净化、共沉淀、干燥、预烧等过程制得了基本满足要求的优质锌锰铁氧体粉末, 实现了铁锰的同时回收。KAPIIIYHOB 等^[17]提出了处理高锡钨渣的流程, 即将 W-Sn 中间产物中的 Sn 还原为金属锡和含锡的金属间化合物, 然后采用低温氯化的办法将锡以氯化锡的形式回收, 氯化残渣经酸处理浸出 Mn、Fe、Sc 后, 对浸出液中 Mn、Fe、Sc 进行提取, 浸出渣或以湿法冶金的方法回收其中的 Nb、Ta 和 W, 或在电弧炉中冶炼铁合金。以上研究均以铁合金的形式回收钨渣中 Fe, 铁合金价值低, 应用

基金项目: 湖南省重点研发计划资助项目(2017SK2254)

收稿日期: 2021-04-03; **修订日期:** 2021-09-20

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

市场小。电解制备的高纯铁粉杂质含量少,具有良好的热性能、软磁性能、导电性能以及延展性,在原子工业、军工用品以及高张力合金零部件的加工等领域有很大的发展前景^[18]。本文作者^[1]以铁钨锡合金粉为原料,采用电解的方法回收其中的Fe,在较优工艺条件下连续电解4 d,平均电流效率为87.75%,电解铁的纯度在97%以上,阳极泥里W、Sn含量(质量分数)分别为19.7%和20.0%,相对原料分别富集了2.82倍和2.89倍,Fe的回收率达到92.2%。但是电解过程中槽电压较高,阳极易发生析氧反应导致电解液变质,影响阴极铁的纯度和物理外观。为了更好地解释实验现象提供理论依据,本文作者采用线性扫描、循环伏安、交流阻抗、塔菲尔曲线、计时电位和计时电流等方法,对铁钨锡合金粉电解的阳极行为进行系统研究,以为电解铁钨锡合金粉回收Fe提供理论指导。

1 实验

1.1 实验步骤

采用三电极电解体系,研究电极为铁钨锡合金粉或铁粉,辅助电极为大面积Pt片(1.8 cm×1.3 cm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)(232,上海仪电科学仪器股份有限公司),具体步骤如下所述。

1) 研究电极制备:实验前按照铁钨锡合金粉(或铁粉)、黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、导电剂乙炔

黑质量比8:1:1,称取一定量的铁钨锡合金粉(或铁粉)、PVDF和乙炔黑充分研磨混匀后,滴加适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶解PVDF和调整料浆粘度,再将其均匀涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后剪切成条状,非工作面用环氧树脂密封,工作面积为0.5 cm×0.5 cm,用聚四氟乙烯电极夹固定好即为研究电极。铁钨锡合金粉取自湖南某钨冶炼厂,其主要成分见表1,铁粉为分析纯试剂,纯度>98%。

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	6.98	6.91	2.92	2	0.35	0.18	0.74

2) 电解液配制:电解液用国药集团化学试剂有限公司的分析纯试剂和去离子水配制,其组成为:400 g/L FeSO₄·7H₂O, 100 g/L (NH₄)₂SO₄, 2 g/L 抗坏血酸。电解液经过陈化处理,通入N₂ 15 min以除去其中的溶解氧。

3) 电化学测试:线性扫描、循环伏安、交流阻抗、塔菲尔曲线、计时电位和计时电流测试都在电化学工作站(CHI660A,上海辰化仪器公司)上进行。

1.2 实验装置示意图

实验装置示意图如图1所示。

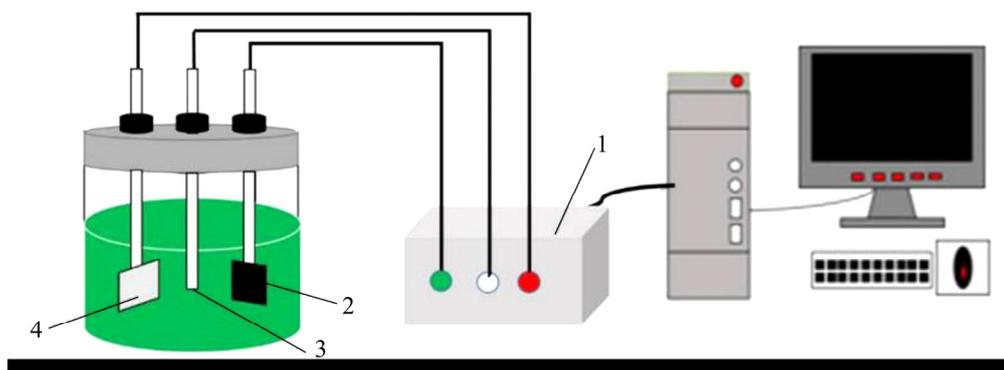


图1 电化学研究装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical research equipment: 1—Electrochemical workstation; 2—WE; 3—RE; 4—CE

2 结果与讨论

2.1 铁钨锡合金粉电化学溶解的反应过程特征

2.1.1 铁钨锡合金粉电解铁活化能的测定

控制扫描速率为 5 mV/s、扫描电位范围为 $-0.8 \sim 0.3$ V, 测定 55 °C 下铁粉的阳极极化曲线以及不同温度对铁钨锡合金粉阳极极化曲线的影响, 其结果如图 2 所示。

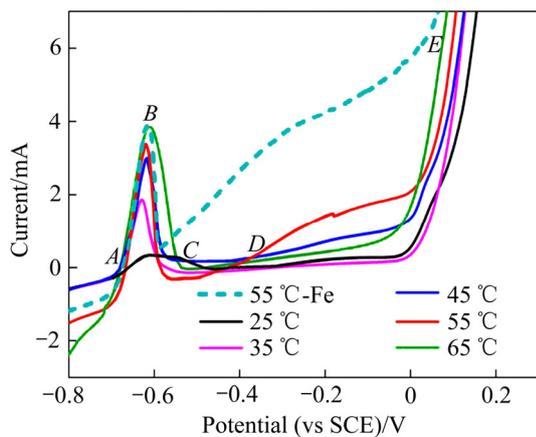


图 2 温度对铁钨锡合金粉阳极极化曲线的影响

Fig. 2 Effect of temperature on anodic polarization curve of Fe-W-Sn alloy powder

由图 2 可知, 55 °C 下铁粉的阳极极化曲线中, AB 段为活化溶解区, BC 段为过渡钝化区, CE 段为过钝化区, 与相同温度下铁钨锡合金粉的阳极极化曲线相比可知, 在活化溶解区和过钝化区内, 铁钨锡合金粉与铁粉的阳极极化曲线基本重合, 说明铁钨锡合金电解过程中只有 Fe 发生了电化学溶解。铁粉没有明显的稳定钝化区而直接过渡到过钝化区, 而铁钨锡合金可能由于 Fe 的合金化作用增大了 Fe 的溶出阻力, 具有较大范围的稳定钝化区(CD 段)。随着温度的升高, Fe 溶解的临界钝化电位正移, 临界钝化电流密度增大, 说明温度升高有利于 Fe 的电化学溶解。铁钨锡合金粉的阳极极化曲线可以分为四段, 以 65 °C 为例, AB 段为活化溶解区, 随着电位正移, 电流迅速增大, Fe 的溶解速度随之增大, Fe 发生的反应为: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; BC 段为过渡钝化区, 随着电位升高, 电流逐渐减小, Fe 的溶解速率逐渐减小, 铁发生的反应为: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} =$

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$; CD 段为稳定钝化区, 在这个区域内, 溶解速度最小, 且达到一种稳定状态, 溶解电流与电位无关, Fe 发生的反应为: $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$; DE 段为过钝化区, 随着电位继续增大, 铁氧化物被氧化为高价铁的形式再度溶解^[19-20], 电流又开始上升。

根据不同温度下铁钨锡合金粉的阳极极化曲线, 绘制不同电位下的 $\ln I - 1/T$ 曲线, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 铁钨锡合金粉过渡钝化区和稳定钝化区的 $\ln I - 1/T$ 曲线不成线性关系, 活化溶解区和过钝化区的 $\ln I$ 与 $1/T$ 呈线性关系。根据 Arrhenius 公式(1), 计算得活化溶解区和过钝化区各电位下的表观活化能 E_a , 结果如图 4 所示。

$$\ln I = B - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: I 为电流, A ; B 为常数; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 为温度, K 。

根据电化学理论可知, 当电极反应受扩散步骤控制时, 反应速度的温度系数较小, 电极反应的活化能较低, 一般为 $12 \sim 16 \text{ kJ/mol}$; 当电化学反应为控制步骤时, 反应速度的温度系数较大, 电极反应的活化能较大, 一般在 40 kJ/mol 以上^[21]。由图 4 可知, 当电极电位在 $-0.65 \sim -0.62 \text{ V}$ 之间时, 反应的表观活化能为 $11.63 \sim 18.36 \text{ kJ/mol}$ 。当电极电位在 $0.05 \sim 0.15 \text{ V}$ 之间时, 反应的表观活化能为 $13.62 \sim 20.36 \text{ kJ/mol}$, 与 $12 \sim 16 \text{ kJ/mol}$ 较为接近, 故判断活化溶解区和过钝化区的电极反应受扩散步骤控制。电解实验中, 采用在阳极篮中加入多根导流管的方法加强电解液循环, 能够有效减缓阳极钝化。

2.1.2 铁钨锡合金粉阳极极化下交流阻抗

在温度为 50 °C、正弦波振幅为 5 mV、频率为 1 Hz~100 kHz 的条件下, 测定铁钨锡合金粉在不同电位下溶解的交流阻抗图谱, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 不同电位下铁钨锡合金粉的电化学阻抗谱均为不完整的大容抗弧, 说明铁钨锡合金粉阳极溶解过程受扩散控制, 可用图 6 所示的等效电路模型表示。其中: R_s 为溶液电阻; R_p 为电化学反应的电荷传递电阻; CPE 为恒相位角元件, CPE

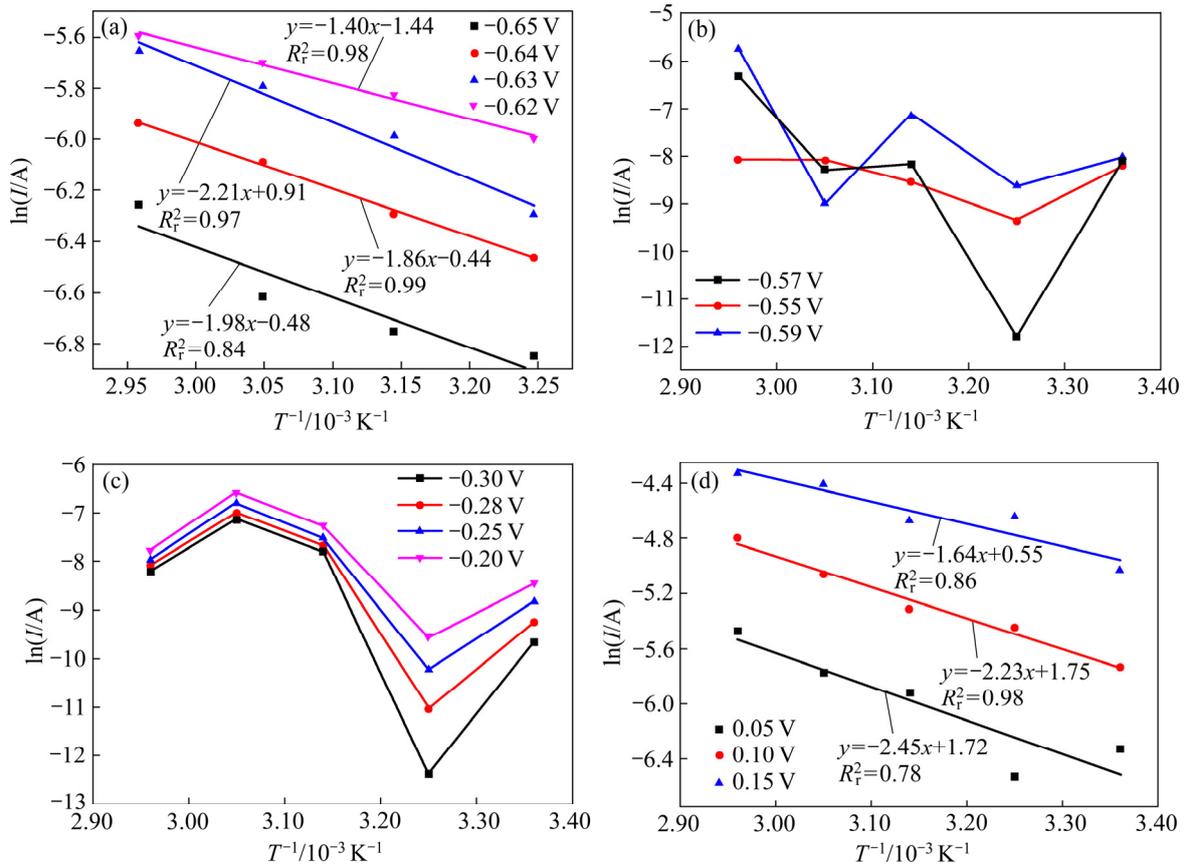


图3 不同电位下的 $\ln I-1/T$ 曲线

Fig. 3 Relationship between $\ln I$ and $1/T$ at different potentials: (a) Active dissolution region; (b) Transitional passivation region; (c) Stable passivation region; (d) Transpassive region

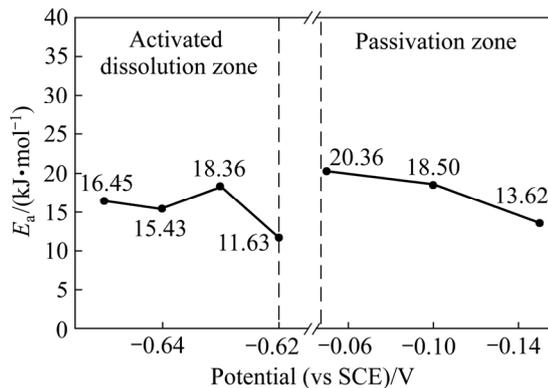


图4 电位对铁钨锡合金粉阳极反应表观活化能的影响

Fig. 4 Effect of potential on E_a of anode reaction of Fe-W-Sn alloy powder

包含 CPE-T 和 CPE-P, 根据等效电路, 采用 Zview 软件拟合得 Nyquist 谱的相关参数如表 2 所示。由表 2 可知, 活化溶解区的电荷转移电阻 R_p 小于过渡钝化区的 R_p , 表明过渡钝化区产生的钝化膜较难破

坏。当电位正移至稳定钝化区和过钝化区, 随着电位升高, R_p 逐渐减小, 说明电位的正移有利于钝化膜的破除, 或者较正的电位引发了新的电极反应。这与阳极极化曲线过钝化区电流急剧增大得出的结论一致。

2.2 铁钨锡合金粉电解反应可逆性的判断

50 °C 时, 在 5~45 mV/s 扫描速度范围内测定铁钨锡合金粉的循环伏安曲线, 其结果如图 7 所示。图 8 和 9 所示分别为根据图 7 中阴极峰和阳极峰特征参数绘制的峰电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 和 $I_p/v^{1/2}$ 与 v 的关系曲线。

由图 7 可知, 循环伏安曲线中只出现一对氧化还原峰, 对应着 Fe 的溶解与 Fe^{2+} 的还原, 与阳极极化曲线结论一致, 进一步说明通过电解的方法可以实现铁钨锡合金粉中 Fe 与 W 和 Sn 的分离, Fe 在阴极沉积回收得到单质 Fe, W 和 Sn 则不溶解,

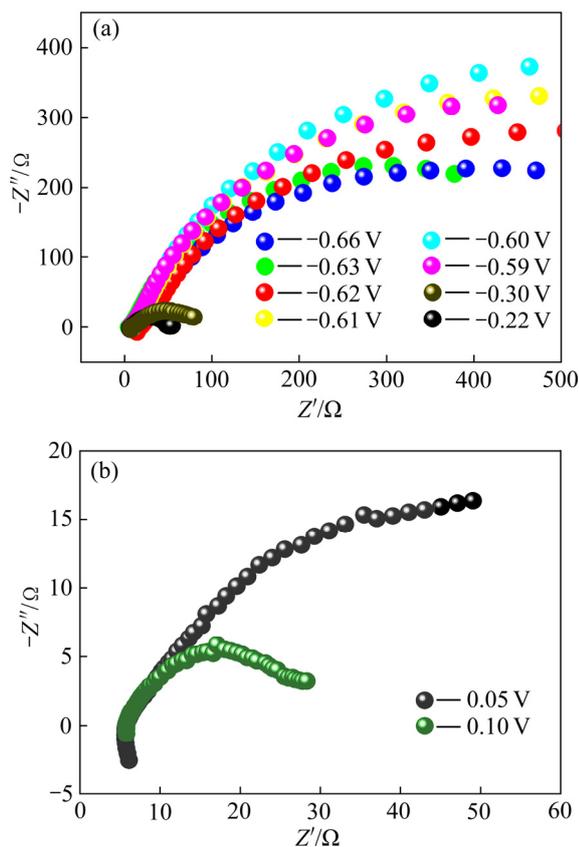


图 5 铁钨锡合金粉的交流阻抗图谱
Fig. 5 AC impedance spectra of Fe-W-Sn alloy powder: (a) Negative potential; (b) Positive potential

富集在阳极泥里。随着扫描速率增大, 阳极峰电流增大, 峰电位正移; 阴极峰电流增大, 峰电位负移, 阴极峰电流与阳极峰电流分离较远。再根据循环伏安理论判断不可逆反应的公式(2)可知^[22], 当反应物

表 2 不同电位下铁钨锡合金溶解的界面参数

Table 2 Interface parameters of dissolution of Fe-W-Sn alloy at different potentials

Region	Potential (vs SCE)/V	R_s/Ω	R_p/Ω	CPE-T/ μF	CPE-P/ μF
Active dissolution region	-0.66	8.07	801.8	0.0003	0.61
	-0.63	5.12	809.6	0.0003	0.74
	-0.62	9.43	1036	0.0003	0.73
Transitional passivation region	-0.61	8.96	1159	0.0003	0.75
	-0.60	9.94	1365	0.0003	0.75
	-0.59	7.67	1216	0.0003	0.74
Stable passivation region	-0.30	7.35	48.53	0.0005	0.69
	-0.22	9.12	41.34	0.0009	0.69
Transpassive region	0.05	5.82	65.11	0.0029	0.55
	0.10	5.39	24.85	0.002	0.53

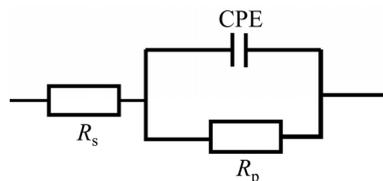


图 6 铁钨锡合金粉电解电极过程的等效电路
Fig. 6 Equivalent circuit of electrolytic process of Fe-W-Sn alloy powder

浓度和温度一定时, I_p 与 $v^{1/2}$ 成正比, $I_p/v^{1/2}$ 与 v 无关。

$$I_p = 0.4958nFAC_o^0[\alpha n_a F / (RT)]^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

式中: I_p 为峰电流, A; n 为反应总电子数; A 为电极面积, cm^2 ; F 为法拉第常数, 96485 C/mol ; C_o^0 为本体离子浓度, mol/cm^3 ; α 为电极反应电子传递系数; n_a 为速度控制步骤的转移电子数; D 为扩散系数, cm^2/s ; v 为电位扫描速度, V/s 。

由图 8 和 9 可知, 阴阳极峰电流 I_p 和扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 成线性关系, 而 $I_p/v^{1/2}$ 与 v 不成线性关系。因此, 铁钨锡合金粉电解铁的反应是不可逆的。

2.3 铁钨锡合金粉和铁粉的塔菲尔极化曲线

在温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 控制扫描速率为 5 mV/s 、电位扫描范围为 $-0.7 \sim 0.3 \text{ V}$, 测定铁钨锡合金粉和铁粉的塔菲尔极化曲线, 结果如图 10 所示。

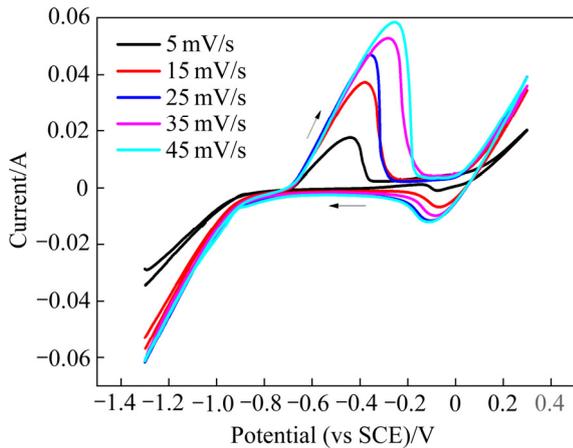


图7 扫描速率对铁钨锡合金粉循环伏安曲线的影响
Fig. 7 Effect of scanning rate on cyclic voltammetry curve of Fe-W-Sn alloy powder

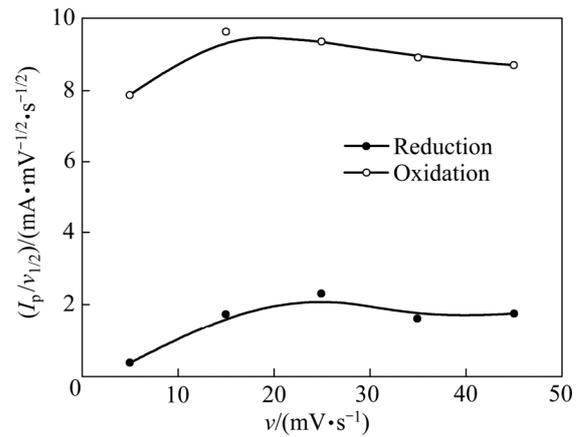


图9 循环伏安曲线 $I_p/v^{1/2}$ 与 v 的关系
Fig. 9 Relation between $I_p/v^{1/2}$ and v of cyclic voltammetry curves

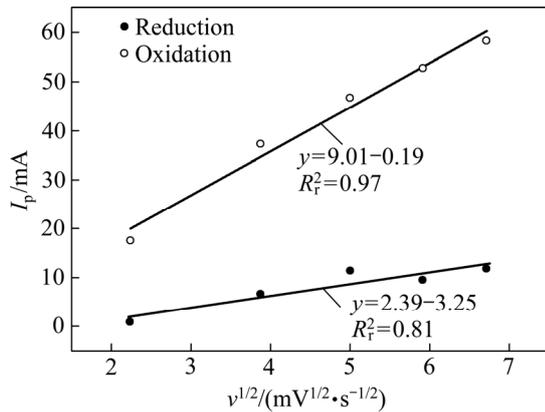


图8 循环伏安曲线 I_p 与 $v^{1/2}$ 的关系
Fig. 8 Relationship between I_p and $v^{1/2}$ of cyclic voltammetry curves

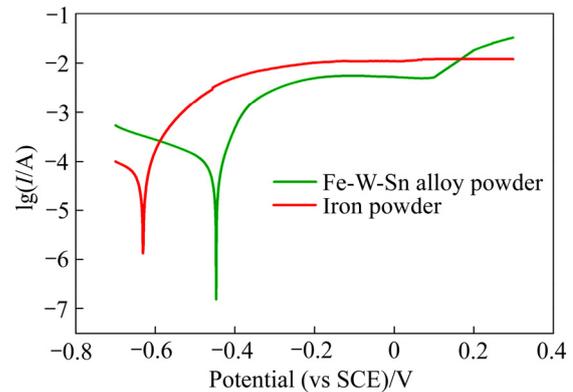


图10 铁钨锡合金粉和铁粉的塔菲尔极化曲线
Fig. 10 Tafel polarization curves of Fe-W-Sn alloy powder and Fe powder

根据图10所示的塔菲尔极化曲线,由Tafel外推法求得铁钨锡合金粉和铁粉的自腐蚀电位 φ_{corr} 、自腐蚀电流密度 J_{corr} 、阳极极化曲线斜率 k_a 和阴极极化曲线斜率 k_c ,由Stern-Geary方程^[23](见式(3))求线性极化电阻 R_p ,其结果列于表3。

$$R_p = \frac{k_a k_c}{2.303 J_{\text{corr}} (k_a + k_c)} \quad (3)$$

表3 铁钨锡合金粉和铁粉的塔菲尔曲线参数

Table 3 Tafel curve parameters of Fe-W-Sn alloy powder and Fe powder

Powder	φ_{corr} (vs SCE)/V	J_{corr} /(A·cm ⁻²)	k_c /mV	k_a /mV	R_p /(Ω·cm ²)
Fe powder	-0.67	3×10^{-4}	4.29	8.81	4.18
Fe-W-Sn alloy powder	-0.44	4×10^{-5}	2.98	20.36	28.22

由表3可知,铁钨锡合金粉的塔菲尔曲线参数与铁粉的相比, φ_{corr} 正移了 0.23V,即铁钨锡合金粉中铁溶解的过电位为 0.23V, J_{corr} 减小了 86.67%,铁钨锡合金粉的 k_a 是铁粉的 2.31倍,铁钨锡合金粉的 R_p 是铁粉的 6.75倍,说明铁钨锡合金粉比铁粉更耐腐蚀,即铁钨锡合金粉中的 Fe 较难溶解,这解释了实验过程中铁钨锡合金粉电解槽电压高于

纯铁电解槽电压的实验现象(在电流密度为 300 A/m^2 时电解 24 h, 铁钨锡合金粉电解的槽电压为 3.9 V 左右, 而纯铁电解的槽电压为 3.6 V 左右^[1])。

2.4 铁钨锡合金粉阳极极化下的计时电位曲线

在温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、电位为 $-0.8 \sim 0.3 \text{ V}$ 范围内测定铁钨锡合金粉阳极极化下的计时电位曲线, 结果如图 11 所示。

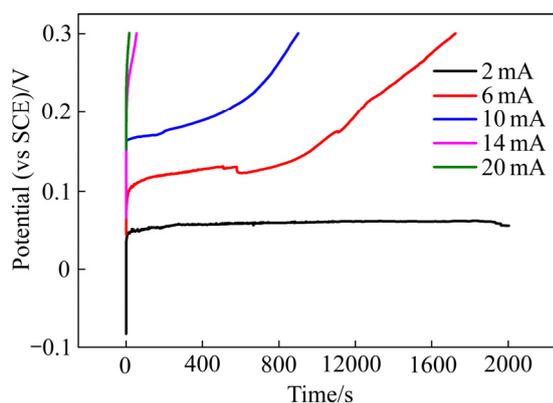


图 11 铁钨锡合金粉的计时电位曲线

Fig. 11 Timing potential curves of Fe-W-Sn alloy powder

由图 11 可知, 在通电瞬间, 电位迅速跃升, 阶跃电流越大, 电位跃升幅度越大。当阶跃电流为 2 mA 时, 电位跃升为 0.05 V 左右时保持稳定, 这是由于在较小的电流密度下, 铁钨锡合金粉的 Fe 能稳定溶解。阶跃电流越大, 阳极电位越高, Fe 被氧化为氧化物薄膜, 进一步加剧阳极钝化。因此, 为了保证铁钨锡合金中的 Fe 能持续稳定的溶解, 宜选择较小的电流密度。电解实验中, 采用的电流密度为 200 、 300 、 400 、 500 、 600 A/m^2 , 实验结果表明, 当电流密度控制在 300 A/m^2 以下时析氧反应较弱, 不会产生黄铵铁矾^[1]。

2.5 铁钨锡合金粉阳极极化下的计时电流曲线

$50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 测定铁钨锡合金粉在不同电位下的计时电流曲线, 结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 在阶跃瞬间, 电流急剧减小, 这是因为刚开始时电流给双电层充电, 表现为非法拉第电流, 随着时间延长, 电流逐渐趋于稳定且不为零, 说明 Fe 开始正常溶解。随着电位正移, 阶跃电流逐渐增大, 说明在活化溶解区, 校正的电位有利于 Fe 的溶解。

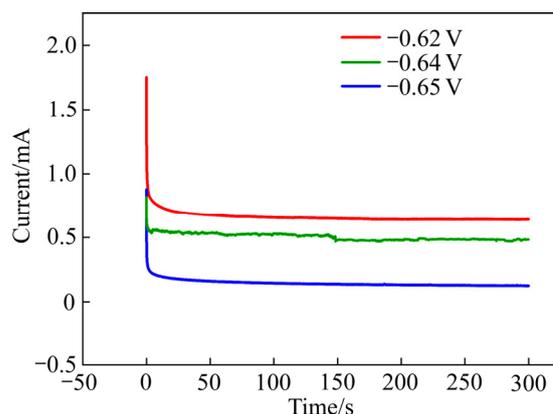


图 12 铁钨锡合金粉的计时电流曲线

Fig. 12 Timing current curves of Fe-W-Sn alloy powder

3 结论

1) 铁钨锡合金粉阳极溶解过程中只有 Fe 发生电化学溶解, 且为不可逆反应, 活化溶解区和过钝化区电极反应受扩散步骤控制, 温度升高有利于 Fe 的溶解。

2) 铁钨锡合金粉相对于铁粉的自腐蚀电位正移了 0.23 V , 自腐蚀电流密度减小了 86.67% , 铁钨锡合金粉的阳极极化曲线斜率是铁粉的 2.31 倍, 极化电阻是铁粉的 6.75 倍, 说明铁钨锡合金粉中的 Fe 较难溶解。

3) 不同电位下的交流阻抗图均为不完整的大容抗弧, 说明铁钨锡合金电解过程中的电极反应受扩散控制, 随着电位正移, 电荷转移电阻 R_p 逐渐减小, 尤其过钝化区的 R_p 最小, 说明过钝化区生成了高价可溶性物质。

4) 电流密度越大, 电位阶跃速度越快, 越容易发生钝化, 在适宜的电位范围内, 电位越正越能促进 Fe 的溶解。

REFERENCES

- [1] 范科彪, 郑雅杰, 王 钊, 等. 电解回收铁钨锡合金粉中的铁[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2421-2432.
FAN Ke-biao, ZHENG Ya-jie, WANG Fang, et al. Recovery iron from Fe-W-Sn alloy powders by electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2421-2432.
- [2] 朱海玲, 邓海波, 吴承松, 等. 钨渣的综合回收利用技术

- 研究现状[J]. 中国钨业, 2010, 25(4): 15-18.
- ZHU Hai-ling, DENG Hai-bo, WU Cheng-hui, et al. The current comprehensive recovery technology of tungsten slag[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(4): 15-18.
- [3] 杨金忠, 高何凤, 王宁, 等. 仲钨酸铵(APT)生产中钨渣的污染特性分析[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(6): 525-530.
- YANG Jin-zhong, GAO He-feng, WANG Ning, et al. Research on polluting characteristic of tungsten residue from ammonium paratungstate(APT)[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(6): 525-530.
- [4] 苏正夫, 刘宇晖. 钨渣中钨回收利用新工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(4): 11-13.
- SU Zheng-fu, LIU Yu-hui. Study on a new process of tungsten recovery from tungsten slag[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(4): 11-13.
- [5] 戴艳阳, 钟晖, 钟海云. 钨渣回收制备四氧化三锰新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1242-1247.
- DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun. Novel process for preparation of manganese-dioxide from tungsten residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1242-1247.
- [6] 刘彩云, 符剑刚. 钨渣中钪的萃取回收实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(5): 4-8, 11.
- LIU Cai-yun, FU Jian-gang. Experimental study on extraction and recovery of scandium from tungsten residue[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(5): 4-8, 11.
- [7] DAI Yan-yang, ZHONG Zhui, ZHONG Hai-yun. Recovery leaching of Niobium from metallurgical residues[J]. Advanced Materials Research, 2011, 236/237/238: 2554-2559.
- [8] 梁焕龙, 罗东明, 刘晨, 等. 从钨渣中浸出氧化钪的试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(2): 114-116.
- LIANG Huan-long, LUO Dong-ming, LIU Chen, et al. Leaching of scandium oxide from tungsten slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(2): 114-116.
- [9] NIE Hua-ping, WANG Ya-bing, WANG Yan-liang, et al. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with Cyanex 572[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 117-123.
- [10] 汪加军, 王晓辉, 黄波, 等. 废钨渣中钽、铌、钨高效共提新工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 91-96.
- WANG Jia-jun, WANG Xiao-hui, HUANG Bo, et al. New process of high efficient co-extraction of tantalum, niobium and tungsten from tungsten residue[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 91-96.
- [11] 杨利群. 苏打烧结法处理低品位钨矿及废钨渣的研究[J]. 中国钨业, 2008, 32(4): 25-27.
- YANG Li-qun. Study of processing low-grade tungsten mineral and waste residue of tungsten by soda sintering[J]. China Molybdenum Industry, 2008, 32(4): 25-27.
- [12] 杨秀丽, 王晓辉, 向仕彪, 等. 盐酸法富集钨渣中的钽和铌[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 873-881.
- YANG Xiu-li, WANG Xiao-hui, XIANG Shi-biao, et al. Enrichment of tantalum and niobium from tungsten residue by hydrochloric acid method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 873-881.
- [13] 张立, 钟晖, 戴艳阳. 钨渣酸浸与钠碱熔融回收钽铌的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(2): 6-9, 14.
- ZHANG Li, ZHONG Hui, DAI Yan-yang. Study on tantalum and niobium recovery by acid leaching and sodium alkali fusing from tungsten residue[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(2): 6-9, 14.
- [14] 戴艳阳. 钨渣中有价金属综合回收新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 1-122.
- DAI Yan-yang. Study on the new cleaner process of comprehensive recovery of valuable metals from tungsten residues[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1-122.
- [15] MACIIOB B H. Processing low grade material bearing tungsten by extraction of tungsten-iron alloy[J]. Non-ferrous Metallurgy, 1992 10: 42-46.
- [16] 戴艳阳, 钟晖, 钟海云. 废钨渣中同时回收铁钪的实验研究[J]. 应用化工, 2009, 38(6): 924-927.
- DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun. Study on preparation of Zn-Mn ferrite powders from tungsten residue[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(6): 924-927.
- [17] KAPIIIYHOB B Γ, 杨家驹. 低品位钨-锡原料综合处理方案[J]. 国外锡工业, 1994(1): 1-5.
- KAPIIIYHOB B Γ, YANG Jia-ju. Low-grade tungsten-tin raw material comprehensive treatment scheme[J]. Foreign Tin Industry, 1994(1): 1-5.
- [18] 黄红兵, 彭其春, 邱文涛. 工业纯铁电解制备高纯铁[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(12): 59-70.
- HUANG Hong-bing, PENG Qi-chun, QIU Wen-tao. Preparation of high purity iron by industrial pure iron electrolysis[J]. Journal of Chongqing University, 2017,

- 40(12): 59–70.
- [19] 林玉珍, 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2014: 108–114.
LIN Yu-zhen, YANG De-jun. Principles of corrosion and corrosion control[M]. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2014: 108–114.
- [20] 杨德钧, 沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 65–67.
YANG De-jun, SHEN Zhuo-shen. Metal corrosion[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 65–67.
- [21] 杨余芳, 龚竹青, 李强国. 三价铬的电化学沉积[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 112–117.
YANG Yu-fang, GONG Zhu-qing, LI Qiang-guo. Electrochemical deposition of trivalent chromium[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2008, 39(1): 112–117.
- [22] 舒余德, 陈白珍. 冶金电化学研究方法[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990: 224–227.
SHU Yu-de, CHEN Bai-zhen. Research methods of metallurgical electrochemistry[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1990: 224–227.
- [23] 陈宁宁, 王燕华, 钟莲, 等. 石墨烯/硬脂酸超疏水复合膜层的防腐性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(10): 751–757.
CHEN Ning-ning, WANG Yan-hua, ZHONG Lian, et al. Anticorrosion performance of super-hydrophobic complex film of graphene/stearic acid on AZ91 Mg-alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(10): 751–757.

Anode behavior of Fe-W-Sn alloy powder electrolysis

PENG Ying-lin¹, FAN Ke-biao², ZHENG Ya-jie²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

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

Abstract: The electrolytic recovery of iron and enrichment of tungsten and tin from Fe-W-Sn alloy is an effective and feasible way to achieve the comprehensive utilization of resources. The anode behavior of Fe-W-Sn alloy powder electrolysis was studied using electrochemical means. The results show that only the iron is electrochemically dissolved in the electrolysis process of the Fe-W-Sn alloy powder, and the separation of iron from tungsten and tin can be achieved by electrolysis. The iron dissolution reaction in the active dissolution region is an irreversible process controlled by the diffusion step, and the increase in temperature is beneficial to the dissolution of iron. Compared with the Fe powder, the self-corrosion potential of Fe-W-Sn alloy powder is positively shifted by 0.23 V, and the self-corrosion current density is reduced by 86.67%. The slope of the anode polarization curve of Fe-W-Sn alloy is 2.31 times higher than that of Fe powder, the polarization resistance of which is 6.75 times higher than that of Fe powder, and Fe in Fe-W-Sn alloy powder is much more difficult to dissolve than Fe powder. The higher the current density, the easier the Fe-W-Sn alloy is to be passivated. Within the appropriate potential range, the more positive the potential is, the more favorable the dissolution of Fe.

Key words: Fe-W-Sn alloy powder; electrolysis; anode behavior; electrochemistry; passivation

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

Received date: 2021-04-03; **Accepted date:** 2021-09-20

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

(编辑 龙怀中)