



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517129 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

(21) 申请号 200780035058.8

(22) 申请日 2007.01.09

(30) 优先权数据

2,560,407 2006.09.21 CA

60/826,453 2006.09.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2007/000026 2007.01.09

(87) PCT申请的公布数据

W02008/034212 EN 2008.03.27

(73) 专利权人 魁北克钛铁公司

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 F·卡尔达雷利

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C25C 1/06 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9523880 A1, 1995.09.08,

US 5954854 A, 1999.09.21,

JP 平 2-15187 A, 1990.01.18,

JP 平 2-26802 A, 1990.01.29,

审查员 曹旭

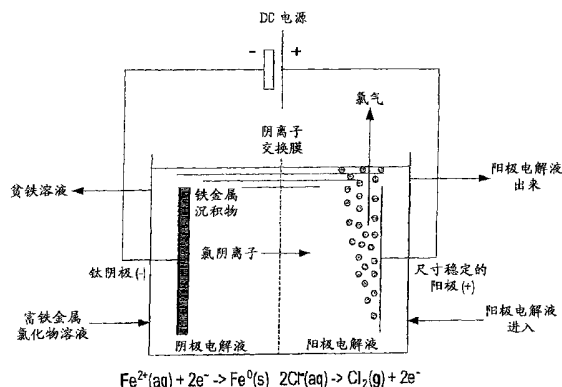
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 12 页

(54) 发明名称

从富铁金属氯化物废料回收有价值的金属铁和氯的电化学方法

(57) 摘要

从富铁金属氯化物溶液同时回收铁金属和氯气的电化学方法,包括在电解槽中将该富铁金属氯化物溶液电解,所述电解槽包括:装备有氢过电势比铁高的阴极并且包含 pH 值小于大约 2 的阴极电解液的阴极隔室,装备有阳极并且包含阳极电解液的阳极隔室,和允许阴离子通过的间隔物,电解步骤包括使富铁金属氯化物溶液在电解槽的非阳极隔室中循环,从而使铁电沉积在阴极和使氯气在阳极放出,留下贫铁溶液。富铁金属氯化物溶液可以源自加碳氯化废料、废酸浸取液或酸洗液。



1. 从富铁金属氯化物溶液回收金属铁和氯气的电化学方法,该方法包括:
  - a) 提供富铁金属氯化物溶液;
  - b) 在电解槽中将所述富铁金属氯化物溶液电解,所述电解槽包括:装备有氢过电势比铁高的阴极并且包含 pH 值小于 2 的阴极电解液的阴极隔室,装备有阳极并且包含阳极电解液的阳极隔室,和允许阴离子通过的间隔物,所述电解步骤包括使所述富铁金属氯化物溶液在所述电解槽的非阳极隔室中循环,从而使铁电沉积在阴极和使氯气在阳极放出,留下贫铁溶液;和
  - c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气。
2. 权利要求 1 的电化学方法,其中提供富铁金属氯化物溶液的步骤 a) 包括以下步骤:
  - a1) 用热的水溶液浸提固体加碳氯化废料,从而形成含水浆料;和
  - a2) 对所述含水浆料进行固体分离,从而形成不溶性饼并分离出富铁金属氯化物溶液。
3. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中将阴极电解液的 pH 值调节到 0.3-1.8。
4. 根据权利要求 3 的电化学方法,其中将阴极电解液的 pH 值调节到 0.6-1.5。
5. 根据权利要求 3 的电化学方法,其中将阴极电解液的 pH 值调节到 0.6-1.1。
6. 根据权利要求 3 的电化学方法,其中将阴极电解液的 pH 值调节到 0.9-1.1。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阴极在  $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$  中,在  $25^\circ\text{C}$ ,  $200\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  具有大于 425mV 的过电压。
8. 根据权利要求 7 的电化学方法,其中阴极由选自以下的材料构造成或涂覆:钛、钛合金、锆、锆合金、锌、锌合金、镉、镉合金、锡、锡合金、铜、铜合金、铅、铅合金、铌、铌合金、金、金合金、汞和含汞的金属汞齐。
9. 根据权利要求 8 的电化学方法,其中所述材料由钛或钛合金构成。
10. 根据权利要求 9 的电化学方法,其中所述材料由钛钪 ASTM 等级 7 构成。
11. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中在电解步骤之前将阴极预处理。
12. 根据权利要求 11 的电化学方法,其中在电解步骤之前将阴极通过浸入氟-硝酸混合物中化学侵蚀,并用去离子水彻底冲洗以除去痕量的酸。
13. 根据权利要求 12 的电化学方法,其中所述氟-硝酸混合物具有以下组成:70vol% 浓  $\text{HNO}_3$ , 20vol% 浓  $\text{HF}$  和 10vol%  $\text{H}_2\text{O}$ 。
14. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中所述阳极电解液在电解槽的阳极隔室中以回路循环。
15. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中所述阳极电解液包含  $\text{HCl}$ , 选自  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  和它们的混合物的盐,和作为缓蚀剂的铁(III)。
16. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 10-37wt. %  $\text{HCl}$ 。
17. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 20%  $\text{HCl}$ 。
18. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 1-20wt. % 选自  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  和它们的混合物的盐。
19. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 16wt. % 选自  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  和它们的混合物的盐。
20. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 10-12,000ppm wt 作为缓蚀剂的铁(III)。

21. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 8000-10000ppm wt 作为缓蚀剂的铁(III)。

22. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 10-37wt. % HCl, 1-20wt. % 选自  $MgCl_2$ 、NaCl、LiCl、KCl、 $CaCl_2$  和它们的混合物的盐,和 10-12,000ppm wt 作为缓蚀剂的铁(III)。

23. 根据权利要求 22 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 20% HCl。

24. 根据权利要求 22 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 16wt. % 选自  $MgCl_2$ 、NaCl、LiCl、KCl、 $CaCl_2$  和它们的混合物的盐。

25. 根据权利要求 22 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 8000-10000ppm wt 作为缓蚀剂的铁(III)。

26. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极是  $[M/M_xO_y-A_zO_t]$  型的尺寸稳定阳极,其中 M 是耐熔金属或具有阀作用性能的合金,包括钛、钛合金、锆、锆合金、钎、钎合金、钒、钒合金、铌、铌合金、钽或钽合金,其中  $M_xO_y$  是阀金属的金属氧化物,它形成保护基底金属的不渗透薄层,包括  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TaO_2$  或  $Ta_2O_5$ ;以及其中  $A_zO_t$  是贵金属的电催化金属氧化物。

27. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极是  $[M/M_xO_y-A_zO_t]$  型的尺寸稳定阳极,其中 M 是耐熔金属或具有阀作用性能的合金,包括钛、钛合金、锆、锆合金、钎、钎合金、钒、钒合金、铌、铌合金、钽或钽合金,其中  $M_xO_y$  是阀金属的金属氧化物,它形成保护基底金属的不渗透薄层,包括  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TaO_2$  或  $Ta_2O_5$ ;以及其中  $A_zO_t$  是铂族金属的氧化物,包括  $RuO_2$ 、 $IrO_2$  或  $PtO_x$ 。

28. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极是  $[M/M_xO_y-A_zO_t]$  型的尺寸稳定阳极,其中 M 是耐熔金属或具有阀作用性能的合金,包括钛、钛合金、锆、锆合金、钎、钎合金、钒、钒合金、铌、铌合金、钽或钽合金,其中  $M_xO_y$  是阀金属的金属氧化物,它形成保护基底金属的不渗透薄层,包括  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TaO_2$  或  $Ta_2O_5$ ;以及其中  $A_zO_t$  是金属氧化物,包括  $SnO_2$ 、 $Sb_2O_5$  或  $Bi_2O_3$ 。

29. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极由以下材料构造:本体导电性陶瓷,包括具有通式  $Ti_nO_{2n-1}$  的亚化学计量钛氧化物,其中 n 是等于或大于 3 的整数;具有尖晶石结构  $AB_2O_4$  的导电性氧化物,其中 A 是 Fe(II)、Mn(II) 或 Ni(II),B 是 Al、Fe(III)、Cr(III) 或 Co(III);或具有钙钛矿结构  $ABO_3$  的导电性氧化物,其中 A 是 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 或 Ni(II),B 是 Ti(IV),或具有烧绿石结构  $AB_2O_7$  的导电性氧化物。

30. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极由碳基材料构造。

31. 根据权利要求 30 的电化学方法,其中阳极由石墨构造。

32. 根据权利要求 30 的电化学方法,其中阳极由不渗透性石墨构造。

33. 根据权利要求 30 的电化学方法,其中阳极由玻璃碳构造。

34. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中电解步骤在其中间隔物是离子交换膜的两隔室电解槽中进行,以及其中所述富铁金属氯化物溶液在该电解槽的阴极隔室内以回路循环,充当阴极电解液。

35. 根据权利要求 34 的电化学方法,其中所述间隔物是阴离子交换膜。

36. 根据权利要求 34 的电化学方法,其中在电解步骤之前,将富铁金属氯化物溶液的

pH 值调节到小于 2。

37. 根据权利要求 36 的电化学方法,其中在电解步骤之前,将富铁金属氯化物溶液的 pH 调节到 0.3-1.8。

38. 根据权利要求 36 的电化学方法,其中在电解步骤之前,将富铁金属氯化物溶液的 pH 调节到 0.6-1.5。

39. 根据权利要求 36 的电化学方法,其中在电解步骤之前,将富铁金属氯化物溶液的 pH 调节到 0.6-1.1。

40. 根据权利要求 36 的电化学方法,其中在电解步骤之前,将富铁金属氯化物溶液的 pH 调节到 0.9-1.1。

41. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中阳极电解液和阴极电解液的体积流速都是 0.1L/min-100L/min。

42. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中阳极电解液和阴极电解液的体积流速都是 0.1L/min-30L/min。

43. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中阳极电解液和阴极电解液的体积流速都是 2L/min。

44. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中电解步骤在恒定电流下以 50-5000A/m<sup>2</sup> 的电流密度进行。

45. 根据权利要求 44 的电化学方法,其中电解步骤在恒定电流下以 50-1000A/m<sup>2</sup> 的电流密度进行,从而获得铁的基本上无树枝晶的光滑沉积物。

46. 根据权利要求 45 的电化学方法,其中电解步骤在恒定电流下以 500A/m<sup>2</sup> 的电流密度进行,从而获得铁的基本上无树枝晶的光滑沉积物。

47. 根据权利要求 44 的电化学方法,其中电解步骤在恒定电流下以 3000-5000A/m<sup>2</sup> 的电流密度进行,从而获得基本上粉状的铁。

48. 根据权利要求 44 的电化学方法,其中电解步骤在恒定电流下以 4000A/m<sup>2</sup> 的电流密度进行,从而获得基本上粉状的铁。

49. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中电解步骤在 40-110℃ 的操作温度下进行。

50. 根据权利要求 49 的电化学方法,其中电解步骤在 80℃ -95℃ 的操作温度下进行。

51. 根据权利要求 49 的电化学方法,其中电解步骤在等于 85℃ 的操作温度下进行。

52. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中富铁金属氯化物溶液来自于加碳氯化废料、废酸浸取液或酸洗液。

53. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中富铁金属氯化物溶液包含钒,所述方法还包括在电解步骤之前、期间或之后的钒分离步骤。

54. 根据权利要求 53 的电化学方法,其中所述钒分离步骤在电解步骤之前进行。

55. 根据权利要求 54 的电化学方法,其中所述钒分离步骤涉及在 0.5-3.0 的 pH 值下通过共沉淀从富铁金属氯化物溶液中同时除去钒与铬。

56. 根据权利要求 53 的电化学方法,其中阴极电解液的 pH 值为 0.3-0.5,从而使钒随着铁的电沉积在阴极沉淀,以及其中钒分离步骤在电解步骤之后进行。

57. 根据权利要求 53 的电化学方法,其中阴极电解液的 pH 值为 0.6-1.8,从而在铁在

阴极电沉积的同时使钒基本上保持在循环的富铁金属氯化物溶液内,以及此后从离开电解槽的贫铁溶液回收钒,藉此钒分离步骤在电解步骤期间进行。

58. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中将从阳极回收的氯气进一步干燥并液化。

59. 根据权利要求 1-6 中任一项的电化学方法,其中回收离开电解槽的贫铁溶液并通过添加硫酸进一步处理以除去钙和放射性物质,从而产生富镁铝的盐水。

60. 根据权利要求 59 的方法,还包括在流化床高温水解器中高温水解所述富镁铝的盐水的步骤,从而产生共沸的盐酸和尖晶石珠子。

61. 根据权利要求 60 的方法,还包括回收所述共沸的盐酸用于输出。

62. 根据权利要求 2 的方法,其中用热工艺用水、热稀盐酸、热的废浸提酸或废酸洗液进行浸提。

63. 根据权利要求 2 的方法,其中通过物理分离方法进行固体分离步骤。

64. 根据权利要求 63 的方法,其中通过滗析、过滤或离心分离进行固体分离步骤。

65. 从富铁金属氯化物溶液回收金属铁和氯气的电化学方法,该方法包括:

a) 提供富铁金属氯化物溶液;

b) 在两隔室电解槽中电解所述富铁金属氯化物溶液,所述两隔室电解槽包括:装备有氢过电势比铁高的阴极的阴极隔室和装备有阳极并且包含阳极电解液的阳极隔室,所述阴极和阳极隔室被阴离子交换膜分隔,所述电解步骤包括使调节到 pH 值小于 2 的所述富铁金属氯化物溶液作为阴极电解液在所述电解槽的所述阴极隔室中循环,从而使铁在阴极电沉积和使氯气在阳极放出,留下贫铁溶液;和

c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气,其中,通过以物理方式剥离所述在阴极电沉积的铁进行铁回收和通过在阳极隔室上方抽吸氯气进行氯回收。

## 从富铁金属氯化物废料回收有价值的金属铁和氯的电化学方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从富铁金属氯化物废料回收有价值的金属铁和氯的电化学方法。更具体地说,本发明涉及从富铁金属氯化物废料例如加碳氯化(carbo-chlorination)废料、废酸浸取液、酸洗液或任何其它富铁金属氯化物液体或溶液回收有价值的金属铁和氯的电化学方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在化学工业中,氯气( $\text{Cl}_2$ )是最广泛使用的无机化学品之一。例如,聚氨酯、卤化烃和白色二氧化钛颜料通常在使用氯气的方法中制造。

[0004] 在最后提到的白色二氧化钛颜料制造的情况下,用氯气将原料氯化。将氯化物质还原成废副产物,例如:氯化氢( $\text{HCl}_{\text{气}}$ )、盐酸( $\text{HCl}_{\text{水溶液}}$ )或无机金属氯化物(例如, $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ )。

[0005] 特别地,当通过含钛矿石原料(例如,风化钛铁矿、高钛渣或合成金红石)的加碳氯化制备四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )时,大量铁和金属氯化物物质作为副产物产生。这些副产物可以包含氯化亚铁或氯化铁或它们的组合,这取决于氯化器的反应条件。实际的副产物事实上是更复杂的,因为它们由氯化废料构成,该氯化废料基本上由以下物质的共混物构成:被未反应的钛原料、石油焦炭、二氧化硅和硅酸盐污染的颗粒状铁氯化物,及其它金属氯化物。从仅用高钛渣操作的氯化器的旋风器收集的金属氯化物的近似化学组成在下表1中给出。

[0006] 表1-收到时的氯化器粉尘中金属氯化物的平均组成范围,以无水盐表示(wt.%)

[0007]

金属氯化物	化学式	百分率
氯化铁(II)	$\text{FeCl}_2$	30-70
氯化铝(III)	$\text{AlCl}_3$	5-15
氯化镁(II)	$\text{MgCl}_2$	5-20
氯化锰(II)	$\text{MnCl}_2$	4-15
氯化钠	$\text{NaCl}$	1-8
氯化氧钒(IV)	$\text{VOCl}_2$	1-6
氯化铬(III)	$\text{CrCl}_3$	0.5-6
氯化钛(III)	$\text{TiCl}_3$	0.1-3

[0008] 这些氯化器废料的形成对整个方法具有严重的经济和环境影响,因为这些废料必

须进行加工才能处置掉。通常,将副产物铁氯化物废弃在大规模深井中或废弃在海洋填埋场或简单地排放到废水流中。这样的丢弃造成环境问题和氯物质的经济价值的完全损失。尽管环境上有缺陷,但是这些实践仍广泛用在全世界的许多厂址。

[0009] 虽然已经尝试将这些金属氯化物副产物投入市场作为废水处理中的絮凝剂或作为酸洗浴中的侵蚀剂,但是这些尝试被这些副产物的低市场价值妨碍。此外,因为所述副产物通常呈水溶液形式,运输费用过高。

[0010] 为此,对氯再循环已有深入研究并且过去四十多年来二氧化钛颜料工业中已经进行了各种尝试从铁氯化物回收有价值的氯。

[0011] 此外,由于 1998 年通过高压盐酸浸提将高钛渣浓缩的引进,人们日益关注从废酸回收有价值的氯化金属物质。目前,将废酸高温水解以使盐酸的共沸溶液再生,而留下惰性金属氧化物,它们作为开矿残渣被填埋。废酸的平均组成范围在下表 2 中给出。

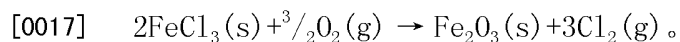
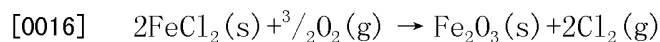
[0012] 表 2- 废酸的平均组成范围

[0013]

阳离子或化学物质	浓度 ( $c/g \cdot dm^{-3}$ )
HCl (游离)	40-70
Fe (总)	30-60
Fe (II)	20-45
Mg (II)	10-30
Al (III)	4-12
Fe (III)	4-12
Ca (II)	0.5-2
V (III)	0.5-2
Mn (II)	0.5-3
Cr (III)	0.3-2
Ti (IV)	0.1-1

[0014] 直到今日,仍没有从铁氯化物回收元素氯的令人满意的工业方法。从废氯化物回收氯的主要现有技术路线是铁氯化物在过量氧气中的热化学氧化。

[0015] 因此,围绕铁氯化物的氧化进行了一些尝试,在铁氯化物的氧化期间,涉及以下化学反应:



[0018] 然而,直到今日,已经证明非常难以开发包括前述方程式中举例的反应的令人满意的工业方法。已经作出了许多努力以通过在气相中进行该反应克服伴随的困难,例如 Harris 等人<sup>1</sup> 指出的那样。Harris 建议可以用氧气在流化床反应器中在气相中处理氯化铁。这种方法产生氯气(它可以再循环到钛铁矿或金红石氯化法)和氧化铁副产物而不是可溶性氯化物废料。

[0019] GB 专利 1,407,034<sup>2</sup> 公开了用过量氧气在足够高以避免氯化亚铁的冷凝的温度下氧化气态氯化亚铁。

[0020] RZM Ltd. 的美国专利 3,865,920<sup>3</sup> 公开了一种方法,该方法包括在 980°C -1110°C 下预加热氯化亚铁,然后通过使纯氧经过将其氧化以形成铁氯化物、铁氧化物、氧气和氯气的混合物,此后冷却该混合物并将残留氯化铁转化成铁氧化物和氯气。

[0021]  $\text{FeCl}_2$  或  $\text{FeCl}_3$  完全氧化成铁氧化物和氯气遇到的主要问题是热力学要求低温度,即通常 400°C 以下,以使平衡朝着有利于氯化铁的氧化移动。然而,似乎,在由热力学规定的低温下,反应动力学变得太慢,而在高温下,当反应以实用速率进行时,反应远远不完全。

[0022] 后来发现,催化剂例如铁氧化物的使用使在低温下的反应加速。因此,提出了使用铁氧化物流化床反应器来降低反应温度。实际上,ColumbiaSouthern Chemical Corp. 的美国专利 2,954,274<sup>4</sup> 提出了在铁氯化物和任选的铁氧化物的流化床中在 400°C -1000°C 的温度下利用空气或氧气氧化氯化亚铁。后来,在 E. I DuPont de Nemours 的美国专利 3,793,444<sup>5</sup> 中,如下进行气态铁氯化物的氧化:使铁氯化物和氧气的混合物在再循环的惰性固体颗粒(例如,硅砂)存在下经过由壁分割的若干叠置区。在该方法期间,氯化亚铁( $\text{FeCl}_2$ ) 在一个阶段中被连续地氧化,首先氧化成氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ) 然后氧化成氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。之后,在 E. I DuPont de Nemours 的美国专利 4,144,316<sup>6</sup> 中,Reeves 和 Hack 通过在再循环流化床反应器中进行脱氯反应改进了该方法,所述流化床反应器例如具有美国专利 4,282,185<sup>7</sup> 中提出的类型。

[0023] 然而,在热氧化期间产生另外的问题,即固态、密实和硬质氧化铁垢( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 的沉积。这种垢具有累积的严重倾向并且牢固地粘附在反应器壁和辅助装置上,从而引起反应器有效操作和维护方面的问题。实际上,已经证实,氧化物垢在床层上面产生甚至出口可能不久变得被完全堵塞并且时常必须停止操作以除去该垢,这导致昂贵的停机。此外,朝这种反应的工业规模增加流化床反应器的尺寸时遇到严重的问题。

[0024] 其它提议在于使用 NaCl 的熔盐浴在低温下进行该氧化过程以形成盐络合物( $\text{NaCl-FeCl}_3$ ) 或低共熔的盐;或在足以引起氯化铁液化的压力下进行该氧化。然而,这些方法一般要求使用复杂的设备和对操作条件实行非常小心的控制。另外,在从反应器除去副产物铁氧化物和在颗粒状床材料的粘着中似乎遇到困难。

[0025] 热氧化方法的另一个缺陷一般似乎是产生的气态氯的质量差,即大约 75vol%  $\text{Cl}_2$ ,因为它被氯化铁及其它挥发性杂质很大程度地污染此外还被未反应的氧气(11vol%  $\text{O}_2$ ) 和二氧化碳(7.5vol%  $\text{CO}_2$ ) 很大程度地稀释。因此,它显示较差的商业价值。此外,向氯化器的立即再循环以及将稀氯气浓缩的努力涉及大的额外费用。

[0026] 此外,通过热氧化的有效氯气回收要求基本上纯的氯化亚铁作为原料。然而,氯化



器粉尘中颗粒状氯化亚铁与主要污染物（即，焦炭）的机械分离是困难的。事实上，如果不纯的氯化亚铁的热氧化在超过 800°C 的温度下进行，则存在于该粉尘中的焦炭烧尽，从而在反应器中产生热点，这导致该铁氧化物在壁上聚集的同时该氧化物的烧结，这又短时间内导致堵塞。

[0027] 在由 E. I. Du Pont de Nemours 对热氧化作出的不成功试验和预商业尝试之后，其它二氧化钛颜料生产者研究了这一技术，例如 SCM Chemicals Ltd.<sup>8</sup>、Kronos Titan GmbH<sup>9</sup> 和近来的 Tiioxide<sup>10</sup>。

[0028] 对于有价值的氯和铁的同时回收，考虑另一种路线，即电解路线。

[0029] 从现有技术看，自从十八世纪下半页，就已经开始从含铁溶液电沉积铁金属。事实上，电解提取、电镀或电解精炼铁金属的各种方法是已知的。通常，这些方法的目标是制备具有高纯度的电解铁，次之，是制备纯铁粉末。通常，最常用的电解液基于铁硫酸盐，次常用的是铁氯化物。

[0030] 大多数已知的电化学方法最初设计用来在阴极电沉积铁，同时阳极反应通常在于由非纯铁制成的可溶性阳极的阳极溶解。在这样的方法中，可消耗型阳极的使用似乎一般已经能够避免不希望的腐蚀性新生氧气或危险的氯气的放出。

[0031] 在阳极侧，通过电解从盐水或副产物盐酸回收氯是文献充分记录的技术，全世界的许多工厂操作具有离散数目的电解过程。然而，将从废含铁氯化物直接回收铁和氯的两种原理结合的工业规模电化学方法似乎尚未出现。

[0032] 第一种文献充分记录的尝试似乎追溯到 1928 年 LEVY<sup>10</sup> 的专利。该发明人公开了从纯氯化亚铁的溶液同时回收新生氯和纯电解铁的简单电化学方法。用由多孔未上釉的粘土制成的隔膜作为间隔物划分电解槽以防止产物的混合。在 90-100°C 在 110-270A. m<sup>-2</sup> 的电流密度下采用 2.3-3.0V 的平均电池电压进行电解。法拉第电流效率是 90-100%。阳极电解液是浓氯化物溶液（例如，CaCl<sub>2</sub>、NaCl），而阴极电解液是含 20wt. % FeCl<sub>2</sub> 的水溶液。阳极是碳基的，而阴极是薄板、心轴或其它适合的物体。

[0033] 近年来，在 1990 年，Osaka Titanium Co. Ltd（现在 Toho）的 OGASAWARA 等人<sup>12</sup> 在专利申请中公开了通过与三隔室电解槽联合使用阴离子和阳离子交换膜经由含铁氯化物的水溶液（从钢的酸洗或从制备四氯化钛或非铁钛矿石的方法产生的排出物）的电解产生铁和氯的电解方法。在 Ogasawara 中举例的这种办法中，由高纯度氯化亚铁构成并用氨恒定调节到 3-5 的 pH 值的阴极电解液，和由氯化钠构成的阳极电解液在它们相应隔室内部的回路中循环，同时待电解的含富铁氯化物的溶液在中央隔室（即，两个离子交换膜之间存在的间隙）中循环。使用的阴极优选是铁，但是也可以是不锈钢、钛或钛合金，使用的阳极由不溶性石墨构成。根据发明人的观点，与使用两隔室电解方法相反，这种 3-隔室方法似乎能够避免嵌入的杂质例如金属氧化物污染所得的电结晶的铁。此外，维持阴极电解液 pH 值在 3-5 能够避免在阴极的氢气放出。

[0034] 然而，在这样的方法中，出现了高的电阻电压降，这是由于 (i) 离子交换膜的加性电阻率和 (ii) 两个间隔物之间存在的相关间隙。此外，石墨阳极与氯化钠盐水阳极电解液结合地使用似乎对放出氯气的反应引起高的超电势。高的电阻电压降和阳极过电压都贡献于槽电势。这因此导致氯气和铁两者回收的高的比能耗，这与可行的工业化生产不符。

[0035] 因此，仍需要从富铁金属氯化物废料同时回收铁金属和氯气的高效和经济的方法

法。

[0036] 本发明说明书引用了许多文献,它们的内容通过引用全文合并在本文中。

### 发明内容

[0037] 本发明总体上涉及从富铁金属氯化物废料回收金属铁和氯气的电化学方法。

[0038] 更具体地说,本发明一个方面涉及从富铁金属氯化物溶液回收金属铁和氯气的电化学方法,该方法包括以下步骤:

[0039] a) 提供富铁金属氯化物溶液;

[0040] b) 在电解槽中将该富铁金属氯化物溶液电解,电解槽包括:装备有氢过电势比铁高的阴极并且包含 pH 值小于大约 2 的阴极电解液的阴极隔室,装备有阳极并且包含阳极电解液的阳极隔室,和允许阴离子通过的间隔物,该电解步骤包括使该富铁金属氯化物溶液在该电解槽的非阳极隔室中循环,从而使铁电沉积在阴极和使氯气在阳极放出,留下贫铁溶液;和

[0041] c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气。

[0042] 在一个特定实施方案中,提供富铁金属氯化物溶液的步骤 (a) 包括以下步骤:

[0043] a1) 用热的水溶液浸提固体加碳氯化废料,从而形成含水浆料;和

[0044] a2) 对所述含水浆料进行固体分离,从而形成不溶性饼并分离出富铁金属氯化物溶液。

[0045] 在另一个特定的实施方案中,将阴极电解液的 pH 值调节到大约 0.3- 大约 1.8,优选大约 0.6- 大约 1.5,更优选大约 0.6- 大约 1.1,最优选大约 0.9- 大约 1.1。

[0046] 在另一个特定的实施方案中,阴极在  $0.5\text{mol. dm}^{-3}\text{HCl}$  中在  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{A. m}^{-2}$ , 具有大于大约 425mV 的过电压。

[0047] 在另一个特定的实施方案中,阴极由选自以下的材料构造成或涂覆:钛、钛合金、锆、锆合金、锌、锌合金、镉、镉合金、锡、锡合金、铜、铜合金、铅、铅合金、铌、铌合金、金、金合金、汞和含汞的金属汞齐。

[0048] 本发明另一个方面涉及从富铁金属氯化物溶液回收金属铁和氯气的方法,该方法包括:

[0049] a) 提供富铁金属氯化物溶液;

[0050] b) 在两隔室电解槽中电解该富铁金属氯化物溶液,该两隔室电解槽包括装备有氢过电势比铁高的阴极的阴极隔室,和装备有阳极并且包含阳极电解液的阳极隔室,阴极和阳极隔室被阴离子交换膜分隔,该电解步骤包括使调节到 pH 值小于 2 的所述富铁金属氯化物溶液作为阴极电解液在所述电解槽的所述阴极隔室中循环,从而使铁在阴极电沉积和使氯气在阳极放出,留下贫铁溶液;和

[0051] c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气。

[0052] 在参照附图阅读以下仅出于举例而给出的本发明特定实施方案的非限制性描述之后,本发明的其它目的、优点和特征将变得更明显。

[0053] 附图简要说明

[0054] 在附图中:

[0055] 图 1 是显示根据本发明第一实施方案的整个电化学方法的各个步骤的流程示意

图,该电化学方法基于两隔室电解槽并且用经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液进行电解;

[0056] 图 2 是显示根据本发明第二实施方案的整个电化学方法的各个步骤的流程示意图,该电化学方法基于两隔室电解槽并且用经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液进行电解,该经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液在它引入阴极隔室之前已经通过沉淀除去了钒;

[0057] 图 3 是显示根据本发明第三实施方案的整个电化学方法的各个步骤的流程示意图,该电化学方法使用三隔室电解槽并且用未调节的富铁金属氯化物溶液进行电解;

[0058] 图 4 是本发明一些实施方案中使用的两隔室电解槽的示意图,其中主要的电化学反应在每个电极处发生;

[0059] 图 5 是本发明一些实施方案中使用的三隔室电解槽的示意图,其中主要的电化学反应在每个电极处发生;

[0060] 图 6 是通过扫描电子显微镜 (SEM) 获得的照片,它显示实施例 2a 中所获得的铁和钒的共沉积的总体视图;

[0061] 图 7 是通过扫描电子显微镜 (SEM) 获得的照片,它显示实施例 2a 中所获得的铁和五氧化二钒的共沉积的详细视图;

[0062] 图 8 是显示实施例 2b 中获得的具有少量钒的铁的光滑电沉积物照片;

[0063] 图 9 是显示实施例 5 中获得的铁金属的电沉积薄板的照片;

[0064] 图 10 是显示实施例 6 中获得的铁金属沉积板的照片;

[0065] 图 11 是显示实施例 8 中获得的极化曲线 (阴极材料的选择) 的图示;

[0066] 图 12 是显示实施例 9 中获得的极化曲线 (阴离子交换膜的选择) 的图示;和

[0067] 图 13 是显示实施例 10 中获得的极化曲线 (阳极电解液的选择) 的图示。

## 具体实施方式

[0068] 在根据本发明的方法中可以施用各种原料,包括但不限于,加碳氯化废料 (例如得自含钛矿石的加碳氯化),废酸浸取液,酸洗液或任何其它富铁金属氯化物液体或溶液。因此,原料可以是固态、无水、浆料形式或溶液。

[0069] 本文所使用的术语“电解槽”一般是两隔室或三隔室电解槽。本发明方法中使用的所有电解槽至少包括阳极隔室和阴极隔室,它们被至少一个离子交换膜分隔。

[0070] 当涉及电解槽时,本文所使用的术语“非阳极隔室”是指两隔室电解槽的阴极隔室和 / 或三隔室电解槽的中央隔室。为了更清楚起见,它不是三隔室电解槽的阴极隔室。

[0071] 本文所使用的术语超电势 (亦称过电压) 一般是指在电流通过下电极的电势和对于相同实验条件在没有电解的情况下电极电势的热力学值间的差值。

[0072] 当涉及阴极时,本文所使用的术语“氢超电势”是指与在阴极释放氢气有关的超电势。具有高氢超电势的阴极在电解期间使氢气放出最小化,并因此促进铁电沉积。具有高氢超电势的材料已知且非限制性实例给出在例如, Cardarelli<sup>13</sup> 和 Exxon Research and Engineering and Co. 的美国专利 5,911,869<sup>14</sup> 中。有利地,阴极材料还允许铁金属沉积物的剥离。适合的阴极材料的非限制性实例包括钛 (工业或更高纯度)、钛合金 (例如钛钪 ASTM 等级 7)、锆 (工业或更高纯度)、锆合金、锌 (工业或更高纯度)、锌合金、镉 (工业或更高纯度)、镉合金、锡 (工业或更高纯度)、锡合金、铜 (工业或更高纯度)、铜合金、铅 (工业或更高纯度)、铅合金、铌 (工业或更高纯度)、铌合金、金 (工业或更高纯度)、金合金、汞

和含汞的金属汞齐。

[0073] 应该理解的是,具有高氢超电势的阴极可以由具有高氢超电势的材料的本体构成或可以简单地用这样的材料涂覆。

[0074] 当描述阴极时,本文所使用的表述“氢超电势比铁高”是指阴极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl 中在  $25^\circ\text{C}$  下,  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 具有绝对值大于大约  $425\text{mV}$  的过电压。

[0075] 应该理解的是,进行根据本发明方法的一些任选的步骤的关联性取决于待回收的给定元素在原料中的存在。例如,不是所有可能用于根据本发明的方法的原料都含有钒。当然,如果钒存在于原料中,则钒分离步骤仅是相关的。

[0076] 本文所使用的表述“钒分离步骤”基本上是指将钒与铁分离的步骤。因此,它可以对应于,但是不一定是这样的步骤,其中以基本上纯的钒化合物回收钒。

[0077] 在其中原料呈固体和 / 或无水形式的实施方案中,所述方法通常首先在于将原料,例如在富二氧化钛的原料(例如,风化钛铁矿、高钛渣、天然和合成金红石)的加碳氯化期间副产的无水氯化物粉尘用以下物质中的任一种浸提:热的酸性工艺用水、热稀盐酸、来自高钛渣的高压酸浸提或甚至来自在钢的酸洗期间副产的废液的热废酸。在所有金属氯化物的完全溶解之后,将所得的浆料过滤而将残留的包含未反应的氧化钛渣、二氧化硅和硅酸盐、二氧化钛细料和焦炭级分的不溶性固体与呈富铁金属氯化物液体或溶液形式的可溶性金属氯化物分离。用最少的酸性水小心洗涤所获得的滤饼,脱水,干燥并最后送回加碳氯化设备或丢弃和填埋(取决于其有价值的钛和焦炭,以及二氧化硅的含量),同时洗涤水可以再用于第一浸提步骤。

[0078] 在其中原料呈浆料形式的另一个实施方案中,浸提可以帮助可溶性固体在固液分离(例如通过过滤)之前溶解。

[0079] 在又一个实施方案中,其中原料呈澄清水性液体形式,即富铁金属氯化物溶液的澄清水性液体形式,浸提步骤不是特别的重要。

[0080] 之后,三种主要方法变体可以用于从富铁金属氯化物溶液同时回收有价值的氯和金属,它们基于通过电解从富铁金属氯化物溶液同时回收有价值的金属铁和氯的相同的一般原理,使用调节到 pH 值小于 2 的阴极电解液和氢超电势高于铁的阴极。

[0081] 在根据本发明方法的一个特定实施方案中,如图 1 所示,首先用碱性试剂例如但不限于,氧化镁或氢氧化铵或它们的混合物将富铁金属氯化物溶液的 pH 值调节到大约 0.6- 大约 1.8, 此后,该溶液准备用于电解。

[0082] 仍参照图 1, 电解阶段涉及在电解槽的阴极隔室内部使经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液循环。该富铁金属氯化物溶液因此充当阴极电解液。电解槽由被阴离子交换膜分隔的两个隔室构成(如图 4 所示)。阴极隔室包括由钛或钛合金(通常是 ASTM 等级 7)制成的阴极,而阳极隔室具有对氯气的放出尺寸稳定的阳极(DSA<sup>TM</sup>-Cl<sub>2</sub>)。在阳极隔室中以回路循环的阳极电解液由大约 20wt. % 盐酸和大约 17wt. % 氯化镁与大约 10,000ppm 作为缓蚀剂剂的三价铁(Fe<sup>3+</sup>)的混合物构成。

[0083] 在电解期间,在大约 0.6- 大约 1.8 的上述 pH 值下,铁金属与五氧化二钒的沉淀晶体一起在阴极沉积。五氧化二钒的沉淀由在阴极处的氢阳离子的消耗和大于水合五氧化二钒的沉淀点的 pH 值的局部提高引起。另一方面,根据以下电化学反应,氯阴离子经过可透过阴离子的交换膜朝阳极隔室迁移并在阳极的表面处作为氯气排放:

[0084]  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^0(\text{s})$  (阴极 -)

[0085]  $2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-}$  (阳极 +)。

[0086] 总反应因此是：

[0087]  $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 。

[0088] 也可能发生副反应,例如氧气在阳极的放出：

[0089]  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-}$ ,

[0090] 氢气在阴极放出：

[0091]  $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ,

[0092] 以及痕量三价铁阳离子的还原：

[0093]  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 。

[0094] 在阴极侧,如下使这些不希望的副反应最小化:维持阴极电解液的 pH 值小于大约 2 和使用对氢气的排放具有高超电势的阴极材料以防止氢气放出。更具体地说,用于根据本发明的方法的阴极材料在给定电解条件下具有比铁高的氢超电势(按绝对值)。优选地,将阴极电解液的 pH 值维持在大约 0.6- 大约 1.8, 优选大约 0.6- 大约 1.5, 更加优选大约 0.6- 大约 1.1, 最优选大约 0.9- 大约 1.1。此外,在阴极隔室上方使用氮气的惰性气氛可以帮助防止亚铁阳离子的氧化。

[0095] 在阳极侧,使用对氯气放出尺寸稳定的阳极可以阻止氧气的放出,从而确保高纯度氯气的产生。

[0096] 电解通常在大约 40°C - 大约 110°C 在恒电流控制 (galvanostatic control) 下进行。总电流密度在大约 200- 大约 2000A/m<sup>2</sup>, 其中电池电压为大约 1.2- 大约 3.5V/ 电池。在该特定的实施方案中,法拉第效率通常大于大约 90%, 并且平均比能耗为大约 2.1- 大约 6.2kWh/ 千克铁和大约 1.1- 大约 3.5kWh/ 千克氯气。

[0097] 通过常规方法回收放出的湿氯气。例如,如图 1 所示,可以通过抽吸回收,使它经过石墨换热器加以冷却,并使它经过除湿器和若干浓硫酸喷雾塔(洗涤)加以干燥。最后,可以将干冷氯气压缩和使之液化,从而准备输送或现场储存备用。

[0098] 从钛阴极机械地剥离电沉积的铁金属的厚板。然后将该板浸入浓氢氧化钠的热碱液 (50wt. % NaOH) 以选择性地溶解钒氧化物;添加痕量氧化剂 (oxydiser), 例如但不限于,氯酸钾以将所有钒转化成五价钒并单独地回收纯铁金属。然后将氨连同氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 和 / 或氢氧化铵一起添加到残留液体中以使所有钒作为偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 沉淀。因此,在这样的特定实施方案中,钒分离步骤在电解步骤之后进行。

[0099] 将硫酸添加到离开电解槽的废的不含铁的电解液,或贫铁溶液中,以便将钙作为不溶性硫酸钙二水合物 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) 除去和夹带任选的痕量放射性物质 (radioactivity), 大多数为硫酸镭。

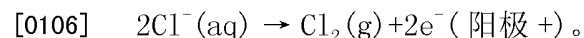
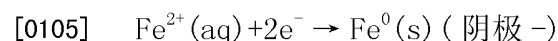
[0100] 然后将残留的废富镁铝的盐水高温水解以产生准备用于制造耐熔材料或支撑剂 (proppant) 的耐熔尖晶石珠子、粒料或颗粒,同时回收共沸的盐酸。

[0101] 应该理解的是,在图 1 的方法中改变阴极电解液的 pH 值,例如改变到 0.3-0.5, 可使钒不随着铁共沉积而沉淀,而是留在该富铁的,变得贫铁的溶液中,从而在电解期间进行钒分离步骤。然而,这在使用两隔室电解槽的方法中不是优选的实施方案,因为所获得的铁可能被五氧化二钒污染(虽然轻微)并且法拉第效率可能下降。

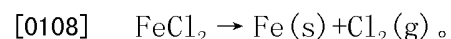
[0102] 在根据本发明方法的另一个特定实施方案中,如图 2 一般性显示那样,通过常规方法测定富铁金属氯化物溶液的精确钒含量并且引入化学计量的氯酸钾(KClO<sub>3</sub>)以将所有钒氧化成钒(V)(未显示)。然后添加相应量的氯化铁(III)并用碱性试剂例如氧化镁或氧化铵、氢氧化铵或它们的混合物将溶液的 pH 值调节到大约 0.5- 大约 3。这样使钒(V)和铬(VI)一起沉淀,通过共沉淀夹带氢氧化铁(铁(OH)<sub>3</sub>)。然后通过滗析、离心分离或过滤的已知技术从浆料中除去凝胶状富钒沉淀。然后将如此获得的富钒沉淀(例如呈滤饼形式)溶于最低量的浓氢氧化钠溶液并用痕量氧化剂(oxydiser)氧化。丢弃残留的铁氢氧化物和铬氢氧化物并通过添加氢氧化铵(NH<sub>4</sub>OH)和/或氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)选择性地使钒作为偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)沉淀,并回收。

[0103] 将得自钒分离步骤的澄清滤液或上层清液 pH 值调节在小于 2,优选大约 0.6- 大约 1.8,并因此以贫钒的和经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液(未显示)形式准备用于电解。

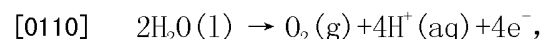
[0104] 仍参照图 2,电解涉及在电解槽的阴极隔室内部使贫钒且经 pH 值调节的富铁金属氯化物溶液循环。富铁金属氯化物溶液因此充当阴极电解液。类似于图 1,电解槽由电池构成,该电池通过阴离子交换膜分割(如图 4 所示)。阴极隔室具有由金属钛或钛合金(通常是 ASTM 等级 7)制成的阴极。阳极隔室具有对氯气的放出尺寸稳定的阳极(DSA™-Cl<sub>2</sub>)。以回路循环的阳极电解液由大约 20wt. % 盐酸和大约 17wt. % 氯化镁与作为缓蚀剂的大约 10,000ppm 的三价铁(Fe<sup>3+</sup>)的混合物制成。在电解期间,根据以下电化学反应,纯铁金属沉积于阴极,同时氯阴离子经过可透过阴离子的交换膜迁移到阳极隔室并在阳极的表面作为氯气排放:



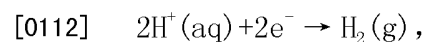
[0107] 总反应是:



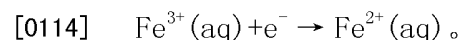
[0109] 同样,也可能发生副反应,例如氧气在阳极放出:



[0111] 氢气在阴极放出:



[0113] 以及痕量三价铁阳离子的还原:



[0115] 同样,在阴极侧,通过维持阴极电解液的 pH 值小于 2 和通过使用具有高氢超电势的阴极材料使这些不希望的副反应最小化。适合用于根据本发明的方法的阴极材料在给定电解条件下具有比铁高的氢超电势(按绝对值)。优选地,将阴极电解液的 pH 值维持在大约 0.6- 大约 1.8,优选大约 0.6- 大约 1.5,更加优选大约 0.6- 大约 1.1,最优选大约 0.9-1.1。此外,在阴极隔室上方使用氮气的惰性气氛可以帮助防止亚铁阳离子的氧化。

[0116] 在阳极侧,使用对氯气放出尺寸稳定的阳极可以阻止氧气的放出,从而确保高纯度氯气的产生。

[0117] 在图 2 的实施方案中,电解通常在大约 40°C - 大约 110°C 在恒电流控制下进行。总电流密度在大约 200- 大约 2000A/m<sup>2</sup>,其中电池电压为大约 1.9- 大约 3.5V/ 电池。在该特定的实施方案中,法拉第效率通常大于 90%,并且比能耗通常在大约 2- 大约 3.7kWh/ 千克

铁和大约 1.6- 大约 3kWh/ 千克氯气。

[0118] 在该特定实施方案中,通过抽吸回收放出的湿氯气,使它经过石墨换热器加以冷却,并使它经过除湿器和若干浓硫酸喷雾塔(洗涤)加以干燥。最后,将干冷氯气压缩和使之液化,从而准备输送或现场储存以备再使用。

[0119] 从钛阴极机械地剥离电沉积的纯铁金属的厚板。

[0120] 将浓硫酸添加到离开电解槽的废的不含铁的电解液,或贫铁溶液中,以便将钙作为不溶性硫酸钙二水合物( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )除去和夹带任选的痕量放射性物质,大多数为硫酸镭。

[0121] 然后将残留的废富镁铝的盐水高温水解以产生准备用于制造耐熔材料或支撑剂的耐熔尖晶石珠子、粒料或颗粒,同时回收共沸的盐酸。

[0122] 在根据本发明方法的另一个特定实施方案中,如图 3 所示,在没有任何预先处理(例如 pH 值调节)的情况下将富铁金属氯化物溶液送到电化学装置。用于该方法的电解槽设计(如图 5 所示)具有三个隔室:(i) 具有钛板阴极的阴极隔室,(ii) 包括对氯气放出尺寸稳定的阳极的阳极隔室,和(iii) 通过阳离子交换膜与阴极隔室分隔和通过阴离子交换膜与阳极隔室分隔的中央隔室。在阴极隔室内部循环的阴极电解液是氯化亚铁(大约 350g/L  $\text{FeCl}_2$ )与氯化镁(大约 220g/L  $\text{MgCl}_2$ )的饱和溶液,而阳极电解液由大约 20wt% 盐酸和大约 17wt. %氯化镁与大约 10,000ppm 作为缓蚀剂的三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )构成。将阴极电解液的 pH 值调节到小于 pH 值 2,优选调节在大约 0.6- 大约 1.8,更加优选大约 0.6- 大约 1.5,还更优选大约 0.6- 大约 1.1,最优选大约 0.9- 大约 1.1。使富铁金属氯化物溶液连续地穿过中央隔室。在电解(图 5)期间,富铁金属氯化物溶液的亚铁阳离子迁移经过阳离子交换膜并且被还原成纯铁金属到钛阴极上,同时氯阴离子经过阴离子交换膜朝尺寸稳定的阳极迁移,在该尺寸稳定阳极,它们被氧化,从而产生放出的氯气。涉及的电化学反应如下:

[0123]  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0(\text{s})$  (阴极 -)

[0124]  $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$  (阳极 +)。

[0125] 总反应是:

[0126]  $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 。

[0127] 电解在大约 40- 大约 110°C 在恒电流控制下进行,其中总电流密度在大约 200- 大约 2000A/m<sup>2</sup>,电池电压为大约 1.9- 大约 3.5V/ 电池。在这个实施方案中,法拉第效率通常大于大约 90%。

[0128] 在该实施方案中,通过抽吸回收放出的纯和湿氯气,使它经过石墨换热器加以冷却,并使它经过除湿器和若干浓硫酸喷雾塔加以干燥。最后,将干冷氯气压缩然后液化,从而准备输送或现场储存备用。

[0129] 从钛阴极机械地剥离电沉积的纯铁金属的厚板。

[0130] 将过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )添加到离开中央隔室的贫铁溶液中以将所有痕量钒(IV 和 V)氧化成钒(V)。然后添加氧化镁( $\text{MgO}$ )以将 pH 值调节到大约 1.8-2.2,这导致水合五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ )定量沉淀。通过滗析、过滤或离心分离除去沉淀,干燥并锻烧以产生五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )的薄片(未显示)。

[0131] 之后,将硫酸添加到所得的无铁和钒的盐水中以将钙作为不溶性硫酸钙二水合物除去和夹带痕量的放射性物质,大多数为镭。然后将废富镁铝的盐水高温水解以产生准备

用于制造耐熔材料或支撑剂的耐熔尖晶石珠子、粒料或颗粒,同时回收共沸的盐酸。

[0132] 应指出的是,当使用三隔室电解槽时,在电解之前可以调节或可以不调节富铁金属氯化物溶液的 pH 值。虽然此种调节可能例如,引起随着铁沉积而钒沉淀,如同上述,但是在此不是优选的实施方案。

[0133] 可以改变根据本发明方法的许多参数,如下面阐明的那样。

[0134] 适合用于本发明方法的阴极材料(作为本体或涂覆材料)是对氢气的放出具有高超电势,更具体地说,在给定电解条件下氢超电势比铁高的材料。有利地,阴极材料还允许铁金属沉积物的剥离。适合的阴极材料的非限制性实例包括钛(工业或更高纯度)、钛合金(例如钛钯 ASTM 等级 7)、锆(工业或更高纯度)、锆合金、锌(工业或更高纯度)、锌合金、镉(工业或更高纯度)、镉合金、锡(工业或更高纯度)、锡合金、铜(工业或更高纯度)、铜合金、铅(工业或更高纯度)、铅合金、铌(工业或更高纯度)、铌合金、金(工业或更高纯度)、金合金、汞和含汞的金属汞齐。

[0135] 适合用于本发明方法的阳极材料包括(作为本体或涂覆材料)(1)  $[M/M_xO_y-A_zO_t]$  型的对氯气的放出尺寸稳定的阳极(DSA<sup>TM</sup>-Cl<sub>2</sub>),它由涂有作为电催化剂的混合金属氧化物(MMO)的金属基材或基底金属 M 制成,其中 M 是耐熔金属或具有阀作用性能的合金,例如钛、钛合金、锆、锆合金、钨、钨合金、铌、铌合金、钽、钽合金,  $M_xO_y$  是阀金属的金属氧化物,它形成保护基底金属的不渗透薄层,例如是 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TaO<sub>2</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $A_zO_t$  是贵金属的电催化金属氧化物,或更通常铂族金属(PGM)的氧化物,例如 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub> 或 PtO<sub>x</sub>,此外还有时是例如 SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的金属氧化物;(2) 本体导电性陶瓷,例如:亚化学计量钛氧化物如具有通式 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(其中 n 是  $\geq 3$  的整数)的 Magneli-Anderson 相;具有尖晶石结构(AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其中 A 是 Fe(II)、Mn(II) 或 Ni(II),B 是 Al、Fe(III)、Cr(III) 或 Co(III))的导电性氧化物;或具有钙钛矿结构(ABO<sub>3</sub>,其中 A 是 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 或 Ni(II),B 是 Ti(IV))或具有烧绿石结构 AB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的导电性氧化物;或(3) 碳基材料例如石墨、不渗透性石墨或玻璃碳。

[0136] 用于本发明方法的阳极电解液组合物有利地包含盐酸,盐例如 MgCl<sub>2</sub>、NaCl、CaCl<sub>2</sub> 或它们的混合物和作为缓蚀剂的铁(III)。例如,适合的阳极电解液组合物可以在以下范围中改变:大约 10- 大约 37wt. % 盐酸(优选大约 20%);大约 1- 大约 20wt. % MgCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 或它们的混合物(优选大约 16%)与大约 10- 大约 12,000ppm wt. 作为缓蚀剂的 Fe(III)(优选 8,000-10,000ppm wt)。

[0137] 在本发明的涉及三隔室电解槽的实施方案中,阴极电解液组合物可以在以下范围中改变:大约 1- 大约 450g/L 氯化铁(II)(优选大约 335g/L),大约 1- 大约 350g/L MgCl<sub>2</sub>(优选大约 250g/L),大约 1- 大约 350g/L CaCl<sub>2</sub>(优选大约 250g/L) 或大约 350g/L MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 的混合物(优选大约 250g/L);它还可以进一步包含 0- 大约 10g/L 游离 HCl。在这样的实施方案中,阴极电解液 pH 值一般为大约 0.6- 大约 1.5,优选大约 0.6- 大约 1.1,更优选大约 0.9- 大约 1.1。

[0138] 反应温度可以为大约 40- 大约 110°C,优选大约 80- 大约 95°C。最优选地,操作温度为大约 85°C。

[0139] 阳极电解液和阴极电解液的体积流速有利地为大约 0.1- 大约 100L/min,优选大约 0.1- 大约 30L/min。最优选地,体积流速为大约 2L/min。



[0140] 为了产生铁的铁枝晶的光滑沉积物,在电解期间的阴极电流密度有利地为大约 50- 大约 1000A/m<sup>2</sup>。优选地,在此情况下,阴极电流密度为大约 500A/m<sup>2</sup>。

[0141] 为了产生铁粉,在电解期间的阴极电流密度有利地为大约 3000- 大约 5000A/m<sup>2</sup>。优选地,在此情况下,阴极电流密度为大约 4000A/m<sup>2</sup>。

[0142] 用于本发明方法的间隔物可以是惰性的,例如常规隔膜间隔物,或是活性的,例如离子交换膜。优选地,使用的间隔物是离子交换膜。用于本发明方法的阴离子交换膜和阳离子交换膜是常规的膜。适合的阴离子交换膜的非限制性实例在下面实施例中给出(图 12)。

[0143] 还可以改变电极间隙,对电阻电压降具有公知的影响。它有利地是大约 6mm。

[0144] 下面将经由以下非限制性实施例更详细地说明本发明。

#### [0145] 实施例 1

[0146] 富铁金属氯化物溶液的制备和未反应的固体的分离。

[0147] 一批 10 千克无水氯化器粉尘,即浓缩的富二氧化钛矿渣(UGS)的加碳氯化的副产物由二氧化钛颜料生产者提供。首先将该材料与最初包含 10g/L 游离盐酸(HCl)的热酸化水在 80°C 下混合以浸提出所有可溶性的金属氯化物。在可溶盐的完全溶解之后,在真空下使用各自具有 4.5 升容量的大 240-mm 内径布氏(Buchner)漏斗(CoorsTek)过滤所得的热且密实的浆料。将该布氏漏斗安装在与真空泵连接的 10 升依式(Erlenmeyer)真空烧瓶(Kimax)顶部。使用的过滤介质是圆盘状无灰滤纸 No. 42(Whatman)。为了提高生产量,同时并联地操作这些布氏-依式组件中的四个。

[0148] 小心地用最少量热且酸化的去离子水洗涤所获得的滤饼,通过丙酮脱水,放入不锈钢锅中,然后在 110°C 下烘干一整夜。从显微检查和化学分析得出,残留的不溶性固体主要包含未反应的高钛渣、二氧化硅和硅酸盐、二氧化钛的沉淀细料和焦炭级分。在干燥之后获得的这些固体的化学组成的实例在下表 3 中给出。

[0149] 表 3- 在热酸性水浸提和干燥之后的不溶性固体的组成(wt. %)

[0150]

化学组分	化学式	百分率
碳	C	54.00
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	21.07
二氧化硅	SiO <sub>2</sub>	14.38
三氧化二铁	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.42
硫	S	1.44
其它金属氧化物	-	4.69
总计		100

[0151] 在过滤和洗涤完成之后,洗涤水和四种滤液总共 18L,将它们收集到由聚丙烯制成的大 5US- 加仑圆筒形槽中。在浸提之后金属氯化物在这种初始溶液中的浓度在表 4 中给出。因为该滤液中氯化铁(II)的浓度(即 83.7g/L)对于在足以获得光滑沉积物的阴极电流密度下进行电解而言过低,所以通过蒸发到大依式烧瓶中进一步浓缩该溶液,该大依式烧瓶在热板(Corning)上加热。当溶液的体积减少到四分之一(4.5L)时,停止蒸发。在那个阶段,金属氯化物的浓度大大地提高并且当在 80°C 取样时氯化铁(II)达到 335g/L(参见

表 4, 浓溶液)。因此为了防止在室温下冷却时氯化亚铁的结晶, 立即将该溶液转移到 10L 带夹套的玻璃反应器 (Kimble-Contes) 中, 该玻璃反应器通过加热浴 (Lauda GmbH) 供应的循环热水加热。一直将溶液的温度维持在 80°C。还通过添加微量的浓盐酸酸化该溶液以维持游离酸的浓度大约 10g/L。实际上, 在小于 0.5 的 pH 值下, 亚铁 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 到三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 的空气氧化减慢。此外, 同样是为了防止氧化, 还在该溶液上方维持氮气层, 并且漂浮在该溶液上的小的厘米尺寸的聚丙烯球帮助防止由于蒸发引起的显著水损失。如此制备和储存的溶液准备用于后面的步骤。

[0152] 表 4- 富铁溶液中金属氯化物的浓度 (g/L)

[0153]

金属氯化物	化学式	浸提后的 初始溶液 (实施例 1)	通过蒸发的 浓缩溶液 (实施例 1)	V 沉淀和 pH-调节之后 (实施例 4 & 5)
氯化铁 (II)	$\text{FeCl}_2$	83.7	335	350(*)
氯化镁 (II)	$\text{MgCl}_2$	19.7	79	200
氯化铝 (III)	$\text{AlCl}_3$	20.3	81	70
氯化锰 (II)	$\text{MnCl}_2$	13.4	53	35
氯化氧钒 (V)	$\text{VOCl}_2$	5.7	22	0.1
氯化铬 (III)	$\text{CrCl}_3$	2.4	9.5	0.4
氯化钙 (II)	$\text{CaCl}_2$	2.1	8.4	7.8
游离盐酸	HCl	10	10	0.00
在 25°C 的密度	$\text{kg/m}^3$	1171	1259	1360
	pH =	0.4	0.5	0.9

(\*) 在提高 pH 值之前添加一些铁粉以将残留的痕量铁 (III) 阳离子转化

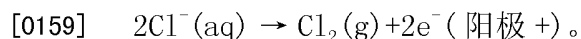
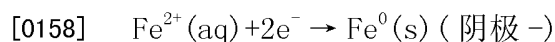
[0154] 实施例 2

[0155] 实施例 2a-( 初始的浓缩富铁金属氯化物溶液在 pH 值 1.1 下的电解)。- 简单地通过添加微量的氧化镁将得自实施例 1 的前述富铁金属氯化物浓溶液调节在 pH 值 1.1, 然后在电解槽的阴极隔室内循环。电解槽由得自 Electrocell AB (Sweden) 的压滤机设计模式 MP 电池构成, 其具有被由 **Excellion®** I-200 (SnowPure LLC) 制成的阴离子交换膜分隔的两个隔室。电极和膜的几何表面积是  $100\text{cm}^2$ , 每个电极与间隔物的间距是 6mm。

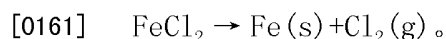
[0156] 阴极隔室包括由钛钯合金 (ASTM 等级 7; Ti-0.15Pd) 制成的阴极板, 该钛钯合金由 Titanium Industries 提供。在电解之前, 通过将阴极浸入氟-硝酸混合物 (70vol% 浓  $\text{HNO}_3$ , 20vol% 浓 HF 和 10vol%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 将它化学侵蚀, 然后用去离子水彻底地将它冲洗直到没有痕量的酸残留。

[0157] 阳极隔室配有由 Magneto BV (Netherlands) 提供的尺寸稳定的阳极 ( $\text{DSA}^{\text{TM}}\text{-Cl}_2$ ), 它由涂有高负荷二氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 的钛-钯合金基材 (Ti-0.15Pd/ $\text{RuO}_2$ ) 的板制成, 所述二

氧化钨充当电催化剂用于促进氯气的放出。以回路再循环的阳极电解液由 20wt. % 盐酸与 17wt. % 氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ) 和 10,000ppm 作为缓蚀剂的三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 以及余量去离子水的水溶液构成。以  $500\text{A}/\text{m}^2$  的总电流密度恒电流地进行电解。操作温度是  $80^\circ\text{C}$  并且阴极电解液和阳极电解液的体积流速都是  $1\text{L}/\text{min}$ 。在该电流密度下, 测量的总电池电压是  $2.528\text{V}$ 。在电解期间, 纯铁金属沉积于阴极。另一方面, 根据以下电化学反应, 氯阴离子经过可透过阴离子的交换膜朝阳极隔壁迁移并在阳极的表面处作为氯气排放:

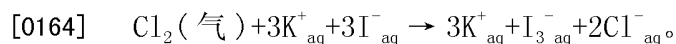


[0160] 总电化学反应是:

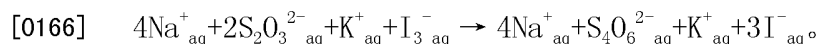


[0162] 在两个小时连续电解之后, 切断电源并打开电解槽。通过机械法容易地从钛阴极剥离电沉积的粗糙且变黑的薄板。测量的厚度是大约  $0.126\text{mm}$  并且其质量仅是  $8.30\text{g}$ 。在扫描电子显微镜 (SEM) 下精密检查之后, 它事实上是铁金属电沉淀物, 具有嵌入的纯五氧化二钒晶体的小晶粒 (见图 6 和 7)。在进行本体样品的最终化学分析之后, 它由 68wt. % 铁和 32wt. % 五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 构成。五氧化二钒的共沉积可能归因于以下事实: 在阴极表面, 水合氢阳离子 ( $\text{H}^+$ ) 还原成氢气放出, 由此局部地, 这种  $\text{H}^+$  贫化导致 pH 值的提高, 这引起五氧化二钒颗粒沉淀, 嵌入铁电沉淀物中。从这些实验结果, 估计的法拉第电流效率是 80% 并且在  $500\text{A}/\text{m}^2$  下的比能耗是  $3.033\text{kWh}/\text{kg}$  沉积物 (铁 + 五氧化二钒) 或  $4.460\text{kWh}/\text{kg}$  纯铁。

[0163] 使用下游的具有 Viton 管的蠕动泵 (Masterflex L/S Digital Pump) 通过抽吸回收放出的湿氯气。首先通过使该氯气经过浸入冰浴中的空的硼硅酸盐玻璃洗涤瓶将它冷却, 然后通过使该气体经过若干充满浓硫酸 (98wt. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 的烧瓶除去雾和水分含量, 最后将干冷的氯气完全地吸收到碘化钾 (KI) 的饱和溶液中去, 从而根据以下反应释放碘:



[0165] 在电解完成之后, 通过硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 的标准溶液根据以下反应滴定游离碘:



[0167] 基于滴定, 在氯方面的阳极法拉第效率建立在 78%。两种电流效率 (阳极和阴极) 间的差异很可能归因于在阴极一些氢气放出和在阳极一些氧气放出。在  $500\text{A}/\text{m}^2$  下阳极比能耗因此是  $2.45\text{kWh}/\text{千克纯氯气}$  (即,  $7.652\text{kWh}/\text{m}^3$  (NTP:  $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ ))。

[0168] 实施例 2b (初始的浓缩富铁金属氯化物溶液在 pH 值 0.30 下的电解)。- 作为实施例 2a 的替代方案, 将实施例 1 的富铁金属氯化物浓溶液调节在 0.30 的相当低的 pH 值下, 以致防止在阴极表面 pH 值提高到大于五氧化二钒的沉淀 pH 值, 然而, 也过低, 免得帮助氢气的放出。这通过在电解槽的阴极隔壁中添加和循环盐酸来达到。电解槽与实施例 2a 中描述的相同, 只是这时在  $1000\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度下恒电流进行电解。在该电流密度和低 pH 值下, 测得的电池电压是  $2.865\text{V}$ 。在一小时之后, 容易地从钛阴极 (见图 8) 剥离亮且光滑的电沉淀物。它具有仅  $6.24\text{g}$  的质量。它由 99.88wt. % 铁和仅 0.12wt. % 五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 构成。从这些实验结果, 估计的法拉第电流效率是 60% 并且在  $1000\text{A}/\text{m}^2$  下的比能耗是  $4.584\text{kWh}/\text{kg}$  铁。

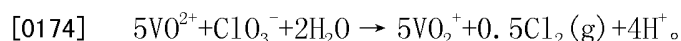
[0169] 通过与实施例 2a 中描述的相同方法回收放出的湿氯气。

#### [0170] 实施例 3

[0171] 从实施例 2a 的铁 - 钒沉积物回收铁和钒 - 将金属沉积物研磨到 pulverisette 研磨机 (Fritsch) 中并将所得的粉末在压力下用氢氧化钠的苛性碱液 (NaOH 50wt. %) 在 100°C 下处理两小时, 处理到 125mL PTFE 衬里的浸煮罐 (digestion bomb, Parr Company) 中。在冷却后, 将该溶液过滤以回收不溶性铁金属细料。然后, 将过量氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 添加到富钒液体中以使纯偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 沉淀。稍后在瓷舟内部在干空气中在 400°C 下在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中焙烧该纯偏钒酸铵以释放氨 (NH<sub>3</sub>) 和水蒸气 (H<sub>2</sub>O), 从而产生五氧化二钒的红 - 橙色粉末。然后将该粉末转移到 Inconel 坩埚中并在 700°C 下在空气中熔融并使熔体流延在冷钢板上。然后使用丙酮作为助磨剂和冷却剂将所得的具有半金属光泽的凝固黑色物质研磨到具有硬性金属衬里的两盘振动杯研磨机 (Fritsch GmbH) 中。所获得的产物是工业级五氧化二钒粉末。

#### [0172] 实施例 4

[0173] 在电解之前从实施例 1 的富铁金属氯化物溶液中除去钒 - 将化学计量的氯酸钠 (NaClO<sub>3</sub>) 添加到实施例 1 中制备的初始溶液中以根据以下反应将所有钒阳离子 (V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>) 氧化成五价钒 (V<sup>5+</sup>) :



[0175] 应指出的是, 氯酸钠的添加也可以在溶液的浓缩之后进行。

[0176] 之后, 将当量的氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>) 引入该溶液以增强五氧化二钒和氢氧化铁的共沉淀。此种共沉淀用来促进钒的完全沉淀。实际上, 如果钒是唯一沉淀的物质, 则沉淀将在该溶液中钒浓度小于大约 0.02mol/L 时停止。

[0177] 红褐色水合五氧化二钒 (V) 在大约 pH 值 1.8 开始沉淀, 而褐色氢氧化铁 (III) 在大约 pH 值 2.0 开始沉淀。因此, 当两种物质都存在时, 它们在 pH 值 1.8-2.0 共沉淀。在这样的情况下, 通过小心添加松散氧化镁 (Mg(OH)<sub>2</sub>) 的浆料提高溶液的 pH 值直到 pH 值达到 2.0, 但是决不超过以避免黑色混合亚铁 - 铁氢氧化物的沉淀。在这样的 pH 值下, 水合五氧化二钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 250H<sub>2</sub>O) 和氢氧化铁 (III) 的完全共沉淀物以凝胶状红褐色沉淀形式出现。通过使用与实施例 1 描述的类似设置过滤分离该共沉淀物。

[0178] 然后再次酸化所得的滤液以调节 pH 值接近 0.5 并储存到夹套反应器中直到接下来的电解步骤。

[0179] 从滤纸上取下该红褐色凝胶状滤饼并浸煮到氢氧化钠的温热苛性碱液 (NaOH 50wt. %) 中。在冷却后, 将溶液和淤渣都倒入 250mL 离心聚丙烯瓶中并用 robust benchtop (强力工作台) 离心机 (得自 Thermo Electron 的 CL4) 在 10,000 转 / 分下离心。在底部分离不溶性且密实的凝胶状残渣 (主要由氢氧化铁 (Fe(OH)<sub>3</sub>) 组成), 用热碱性水 (pH 值 10) 小心地洗涤, 再次离心然后丢弃。然后, 将过量氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 添加到富钒的上层清液中以使纯偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 沉淀。稍后在瓷舟内部在干空气中在 400°C 下在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中焙烧该纯偏钒酸铵以释放氨 (NH<sub>3</sub>) 和水蒸气 (H<sub>2</sub>O), 从而产生五氧化二钒的红 - 橙色粉末。然后将该粉末转移到 Inconel 坩埚中, 在 700°C 下在空气中熔融, 并流延在冷钢板上。然后使用丙酮作为助磨剂和冷却剂将所得的具有半金属光泽的凝固黑色物质研磨到具有硬性金属衬里的两盘振动杯研磨机 (Fritsch GmbH) 中。所获得的产物是工

业级五氧化二钒粉末,其包含一些铬、铁和锰作为主要杂质。

[0180] 实施例 5

[0181] 实施例 4 的无钒富铁溶液的电解 - 通过添加微量的氧化镁将在实施例 4 期间已除去了钒的富铁金属氯化物溶液调节在 pH 值 0.9, 并使之在电解槽的阴极隔室内循环。它在电解之前的组成在表 4 最后一列给出。电解槽与实施例 2a 和 2b 中描述的相同。也以  $200\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度恒电流地进行电解。操作温度是  $85^\circ\text{C}$  并且阴极电解液和阳极电解液的体积流速都是  $1\text{L}/\text{min}$ 。在该电流密度下,测量的总电池电压是  $1.85\text{V}$ 。在五个小时连续电解之后,切断电源并打开电解槽。通过机械法容易地从钛阴极剥离铁金属的电沉积薄板。厚度是  $0.126\text{mm}$  并且其质量是  $10.20\text{g}$  (见图 9)。它是光滑和柔软的材料,具有一些陷坑,可能归因于附着的氢气泡。从这些实验结果,估计的法拉第电流效率是  $97.9\%$  并且在  $200\text{A}/\text{m}^2$  下的比能耗仅是  $1.87\text{kWh}/\text{kg}$  铁。铁的纯度是  $99.99\text{wt.}\%$  Fe, 没有痕量的其它金属元素。

[0182] 实施例 6

[0183] 富铁金属氯化物溶液在三隔室电解槽中的电解 - 简单地通过添加微量的氧化镁将得自实施例 1 的富铁金属氯化物浓溶液调节在 pH 值 1.1, 然后使之在电解槽的中央隔室内循环。电解槽由得自 Electrocell AB (Sweden) 的压滤机设计模式 MP 电池构成,其具有被阴离子交换膜 (**Excellion®** I-100) 和阳离子交换膜 (**Excellion®** I-200) 分隔的三个隔室,所述交换膜都由 SnowPure LLC. 制造。电极和膜几何表面积是  $100\text{cm}^2$ , 每个电极和间隔物的间距是  $6\text{mm}$ , 每个膜的间距也是  $6\text{mm}$ 。

[0184] 阴极隔室包括由钛钯合金 (ASTM 等级 7; Ti-0.15Pd) 制成的阴极板,该钛钯合金由 Titanium Industries 提供。在电解之前,通过将阴极浸入氟 - 硝酸混合物 ( $70\text{vol}\%$  浓  $\text{HNO}_3$ ,  $20\text{vol}\%$  浓 HF 和  $10\text{vol}\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) 将它化学侵蚀,然后用去离子水彻底地将它冲洗直到没有痕量的酸残留。

[0185] 阳极隔室配有由 Magneto BV (Netherlands) 提供的尺寸稳定的阳极 (DSA<sup>TM</sup>), 它由涂有高负荷二氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 的钛 - 钯合金基材 (Ti-0.15Pd/ $\text{RuO}_2$ ) 的板制成,二氧化钌充当电催化剂用于促进氯气的放出。

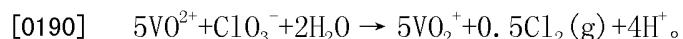
[0186] 在阴极隔室内以回路循环的阴极电解液是  $350\text{g}/\text{L}$  氯化铁 (II) 和  $300\text{g}/\text{L}$  氯化镁 (II) 的调节在 pH 值 1.1 的水溶液,而在阳极隔室内以回路循环的阳极电解液由  $20\text{wt.}\%$  盐酸与  $17\text{wt.}\%$  氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ) 和  $10,000\text{ppm}$  作为缓蚀剂的三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 以及余量去离子水的水溶液构成。

[0187] 以  $500\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度恒电流地进行电解。操作温度是  $80^\circ\text{C}$  并且阴极电解液、阳极电解液和初始溶液的体积流速都是  $1\text{L}/\text{min}$ 。在该电流密度下,测量的总电池电压是  $3.502\text{V}$ 。在电解期间,富铁金属氯化物溶液的亚铁阳离子穿过 **Excellion®** I-100 阳离子交换膜,并且纯铁金属沉积于阴极。另一方面,氯阴离子经过可透过阴离子的交换膜朝阳极隔室迁移并在阳极的表面处作为氯气排放。

[0188] 在两个小时连续电解之后,切断电源并打开电解槽。通过机械法容易地从钛阴极剥离亮的铁金属沉积物板。测量的厚度是大约  $0.126\text{mm}$  并且其质量是  $10.04\text{g}$  (见图 10)。从这些实验结果,估计的法拉第电流效率是  $96.4\%$  并且在  $500\text{A}/\text{m}^2$  下的比能耗是  $3.485\text{kWh}/\text{kg}$  铁。通过实施例 2a 中已经描述的手段回收氯气。

[0189] 还通过标准方法从离开中央隔室的贫铁溶液中如下回收钒。将化学计量的氯酸

钠 ( $\text{NaClO}_3$ ) 添加到该贫铁溶液中以根据以下反应将所有钒阳离子 ( $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ ) 氧化成五价钒 ( $\text{V}^{5+}$ ) :



[0191] 然后,通过小心添加松散氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 的浆料提高溶液的pH值直到pH值达到2.0,但是不超过2.0以避免黑色混合亚铁-铁氢氧化物的沉淀。在该pH值下,水合五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ) 的完全沉淀物以凝胶状红褐色沉淀形式出现。因为在这种情况下钒是唯一沉淀的物质,所以沉淀将在该溶液中钒浓度小于大约0.02mol/L时停止。溶液的再浓缩可以回收更多钒。

[0192] 通过使用与实施例4描述的类似设置过滤来分离该红褐色沉淀物。从滤纸取下该红褐色凝胶状滤饼并到烘箱中干燥,稍后在瓷舟内部在干空气中在400°C下在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中焙烧以释放水蒸气 ( $\text{H}_2\text{O}$ ),从而产生五氧化二钒的红-橙色粉末。然后将该粉末转移到 Inconel 坩埚中,在700°C下在空气中熔融,并流延在冷钢板上。然后使用丙酮作为助磨剂和冷却剂将所得的具有半金属光泽的凝固黑色物质研磨到具有硬性金属衬里的两盘振动杯研磨机 (Fritsch GmbH) 中。所获得的产物是工业级五氧化二钒粉末,其包含一些铬、铁和锰作为主要杂质。

[0193] 实施例2a、2b、5和6中进行的电解实验的一些结果和特征概括在下表5中。

[0194]

表5

实验	在 25°C 阴极 电解液的 pH 值	阴极电解液 温度 (°C)	电解槽设计	阴极电流 密度 (A/m <sup>2</sup> )	电池电压 (U <sub>cell</sub> /V)	法拉第 电流效率	铁金属 沉积物的 特征	铁比能耗 (kWh/kg)	氯比能耗 (kWh/m <sup>3</sup> )
实施例 2a: 在蒸发 (实施例 1) 和 pH 值调节之后 获得的富铁金属 氯化物溶液	1.07	80	具有阴离子 交换膜的 两隔壁 (图 3)	500	2.528	80.0 (Fe + V 氧化物 (oxide)) (Fe 仅 54%) 78.0 (Cl <sub>2</sub> )	黑化 68 wt.% Fe 和 32 wt.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.033 (**)	7.652
实施例 2b: (与上面相同)	0.30	80	具有阴离子 交换膜的 两隔壁 (图 3)	1000	2.865	60.0 (Fe) 58.0 (Cl <sub>2</sub> )	光滑且亮 99.88 wt.% Fe 0.12 wt.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.584	11.663
实施例 6: (与上面相同)	1.10	80	具有阴离子 和阳离子 交换膜的 三隔壁 (图 4)	500	3.50	96.4 (Fe) 95.0 (Cl <sub>2</sub> )	99.99 wt.% Fe 光滑且软	3485	8.698
实施例 5: 来自实施例 4 的 富铁无钒溶液	0.90	85	具有阴离子 交换膜的 两隔壁 (图 3)	200	1.85	97.9 (Fe) 95.0 (Cl <sub>2</sub> )	99.99 wt.% Fe 光滑, 软	1.814	4.600

[0195] 实施例 7

[0196] 从贫铁电解液除去钙。 - 在实施例 2a、2b、5 和 6 的每一个之后, 将浓硫酸添

加到离开电解槽的贫铁和可能贫钒的溶液以将钙作为沉淀的不溶性硫酸钙二水合物 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 除去。通过过滤除去沉淀物。该仅含镁和 / 或铝氯化物的澄清溶液准备用于高温水解。

#### [0197] 实施例 8

[0198] 实施例 2a、2b、5 和 6 中进行电解的阴极材料的选择 - 用与实施例 2a 中使用的相同的电解槽和设置进行阴极材料的选择, 不同的是使用以回路循环并且由 350g/L 氯化铁 (II) 和 300g/L 氯化镁 (II) 的调节在 pH 值 1.1 的水溶液构成的合成阴极电解液, 而以回路循环的阳极电解液由 20wt. % 盐酸与 17wt. % 氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ) 和 10,000ppm 作为缓蚀剂的三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 以及余量去离子水的水溶液构成。在 80°C 下在两小时的期间恒电流进行电解。对于每一阴极材料记录极化曲线, 即电池电压 vs. 电流密度。所试验的材料是得自 Titanium Industries 的钛 - 钯合金 ASTM 等级 7 (Ti-0.15Pd)、得自 Wah Chang 的 **Zircadyne®** 702、奥氏体不锈钢 AISI 等级 316L、铝等级 6061 T6 和纯铜。正如所料, 仅钛和钨允许铁沉积物的容易剥离。极化曲线在图 11 中给出。

#### [0199] 实施例 9

[0200] 实施例 2a、2b、5 和 6 中进行电解的阴离子交换膜的选择 - 用与实施例 2a 中使用的相同的电解槽和设置进行阴离子交换膜的选择。在阴极隔室中以回路循环的合成阴极电解液由 350g/L 氯化铁 (II) 和 300g/L 氯化镁 (II) 的调节在 pH 值 1.1 的水溶液构成, 而在阳极隔室中以回路循环的阳极电解液由 20wt. % 盐酸与 17wt. % 氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ) 和 10,000ppm 作为缓蚀剂的三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 以及余量去离子水的水溶液构成。在 80°C 下在两小时的期间恒电流进行电解。对于每一阴离子交换膜记录极化曲线, 即电池电压 vs. 电流密度。试验的膜是 **Excellion®** I-100 (SnowPure LLC)、**Neosepta®** AMH、ACM 和 AHA (Tokuyama Co. Ltd. -Eurodia)、**Selemon** (AsahiGlass) 和 **Ultrex®** AMI-7001 (Membrane International)。极化曲线在图 12 中给出。

#### [0201] 实施例 10

[0202] 实施例 2a、2b、5 和 6 中进行电解的阳极电解液的组成的选择 - 用与实施例 9 中使用的相同的电解槽和设置进行阳极电解液的选择, 不同的是使用在阴极隔室中以回路循环的由 350g/L 氯化铁 (II) 和 300g/L 氯化镁 (II) 的调节在 pH 值 1.1 的水溶液构成的合成阴极电解液, 在阳极隔室中以回路循环的阳极电解液的组成如下变化: (i) 20wt. %  $\text{MgCl}_2$  + 2wt. % HCl; (ii) 20wt. %  $\text{MgCl}_2$  + 5wt. % HCl; (iii) 17wt. %  $\text{MgCl}_2$  + 20wt. % HCl; (iv) 20wt. % HCl, 都含 10,000ppm wt. Fe (III) 作为缓蚀剂。在 80°C 下在两小时的期间恒电流进行电解。对于每一阳极电解液组合物记录极化曲线, 即电池电压 vs. 电流密度。极化曲线在图 13 中给出。

[0203] 虽然在上文已经经由本发明的特定实施方案描述了本发明, 但是可以在不脱离所附权利要求书中限定的本发明的精神和性质的情况下作出改进。

#### [0204] 参考文献

[0205] <sup>1</sup>HARRIS, et al. - Process for chlorination of titanium bearing materials and for dechlorination of iron chloride. - in WEISS, A. (ed) (1976) - World Mining and Metals Technology. - The Society of Mining Engineers, New York, Chap. 44, pages 693-712



- [0206] <sup>2</sup>Gray, D. A. and Robinson, M. -Process for the Recovery of Chlorine. -G. B. Pat. 1, 407, 034 ;Sept. 24, 1975
- [0207] <sup>3</sup>DUNN, W. E. (Rutile&Zircon Mines Ltd.) -Process for Beneficiating andTitaniferrous Ore and Production of Chlorine and Iron Oxide. -U. S. Pat. 3, 865, 920 ;Feb. 11, 1975
- [0208] <sup>4</sup>WALSH, R. H. (Columbia Southern Chemical Gorp.) -Metal ChlorideManufacture. -U. S. Pat. 2, 954, 274 ;Sept. 27, 1960
- [0209] <sup>5</sup>REEVES, J. W. et al. (E. I. Du Pont de Nemours) -Multistage iron chlorideoxidation process. -U. S. Pat. 3, 793, 444 ;Feb. 19, 1974
- [0210] <sup>6</sup>HAACK, D. J. ;and REEVES, J. W. (E. I. Du Pont de Nemours Company) -Production of chlorine and iron oxide from ferric chloride. -US Patent4, 144, 316 ;March 13, 1979
- [0211] <sup>7</sup>REEVES, J. W ;SYLVESTER, R. W ;and WELLS, D. F. (E. I. DU Pont deNemours Company) -Chlorine and iron oxide from ferric chloride -apparatus. -US Patent 4, 282, 185 ;August 04, 1981
- [0212] <sup>8</sup>HSU, C. K (SCM Chemicals) -Oxidation of ferrous chloride directly to chlorinein a fluid bed reactor. -US Patent 4, 994, 255 ;February 19, 1991
- [0213] <sup>9</sup>HARTMANN ;A. ;KULLING ;A. ;and THUMM ;H. (Kronos Titan GmbH) -Treatment of iron(ii)chloride. -US Patent 4, 060, 584 ;November 29, 1977
- [0214] <sup>10</sup>HOOPER, B. N. ;HIRSCH, M. ;ORTH, A. ;BENNETT, B. ;DAVIDSON, J. F. ;CONDUIT, M. ;FALLON, N. ;and DAVIDSON, P. J. (Tioxide Group Ltd.) -Treatment of iron chloride from chlorination dust. -US Patent 6, 511, 646 ;January 01, 2003
- [0215] <sup>11</sup>LEVY, I. S. -Electrolysis of ferrous chloride. -US Patent 1, 752, 348 ;April 1, 1930
- [0216] <sup>12</sup>OGASAWARA. T. ;FUJITA, K. ;and NATSUME, Y. (Osaka Titanium) -Production of iron and chlorine from aqueous solution containing ironchloride. -Japanese Patent 02-015187 ;January 18, 1990
- [0217] <sup>13</sup>CARDARELLI, F. Materials Handbook :a Concise Desktop Reference. Springer-Verlag London Limited [Ed. ]. 2000. p. 323
- [0218] <sup>14</sup>GREANEY, M. A. -Method for Demetallating Petroleum Streams (LAW 639) -U. S. Patent 5, 911, 869 ;June 15, 1999

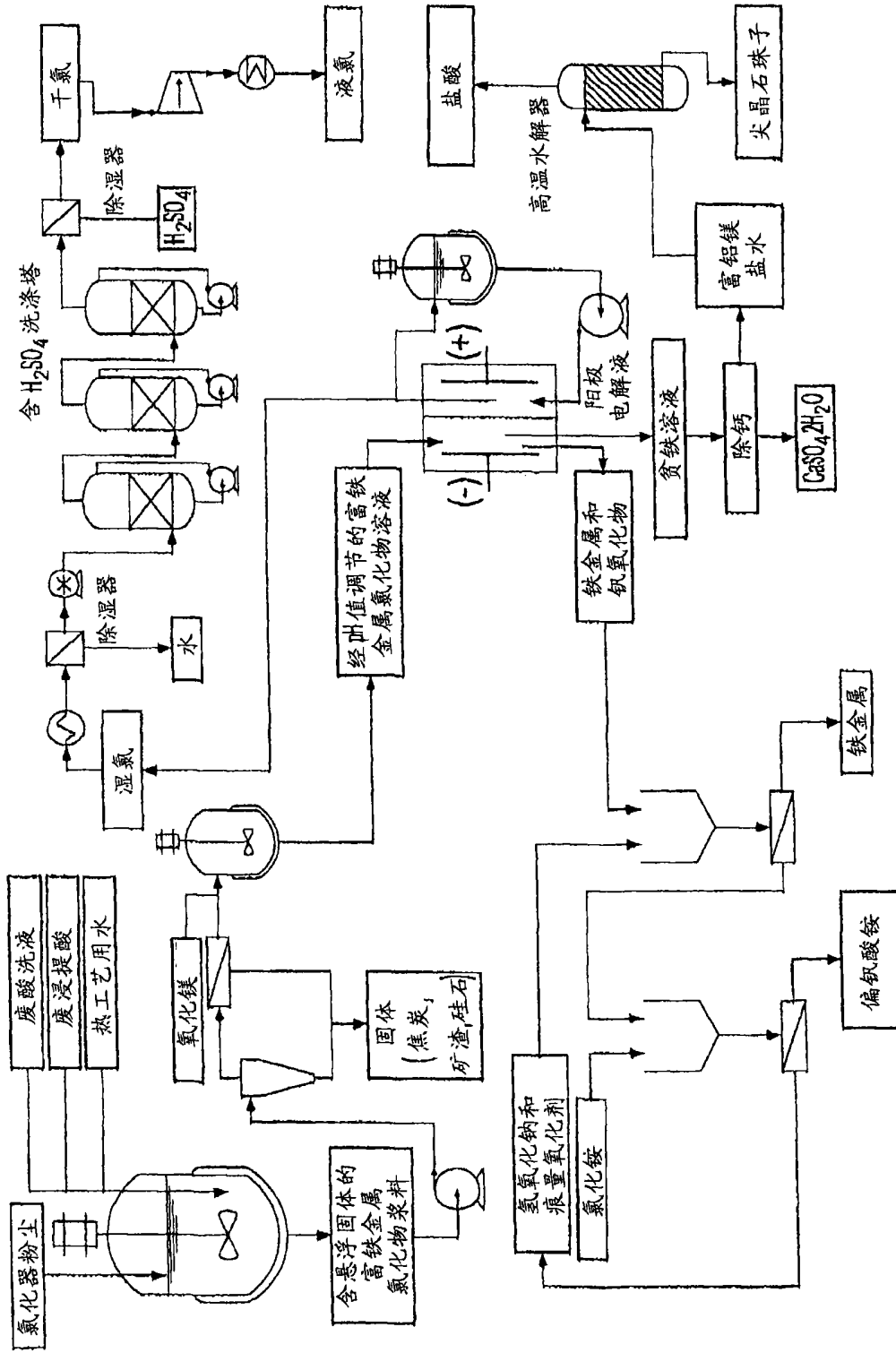


图 1

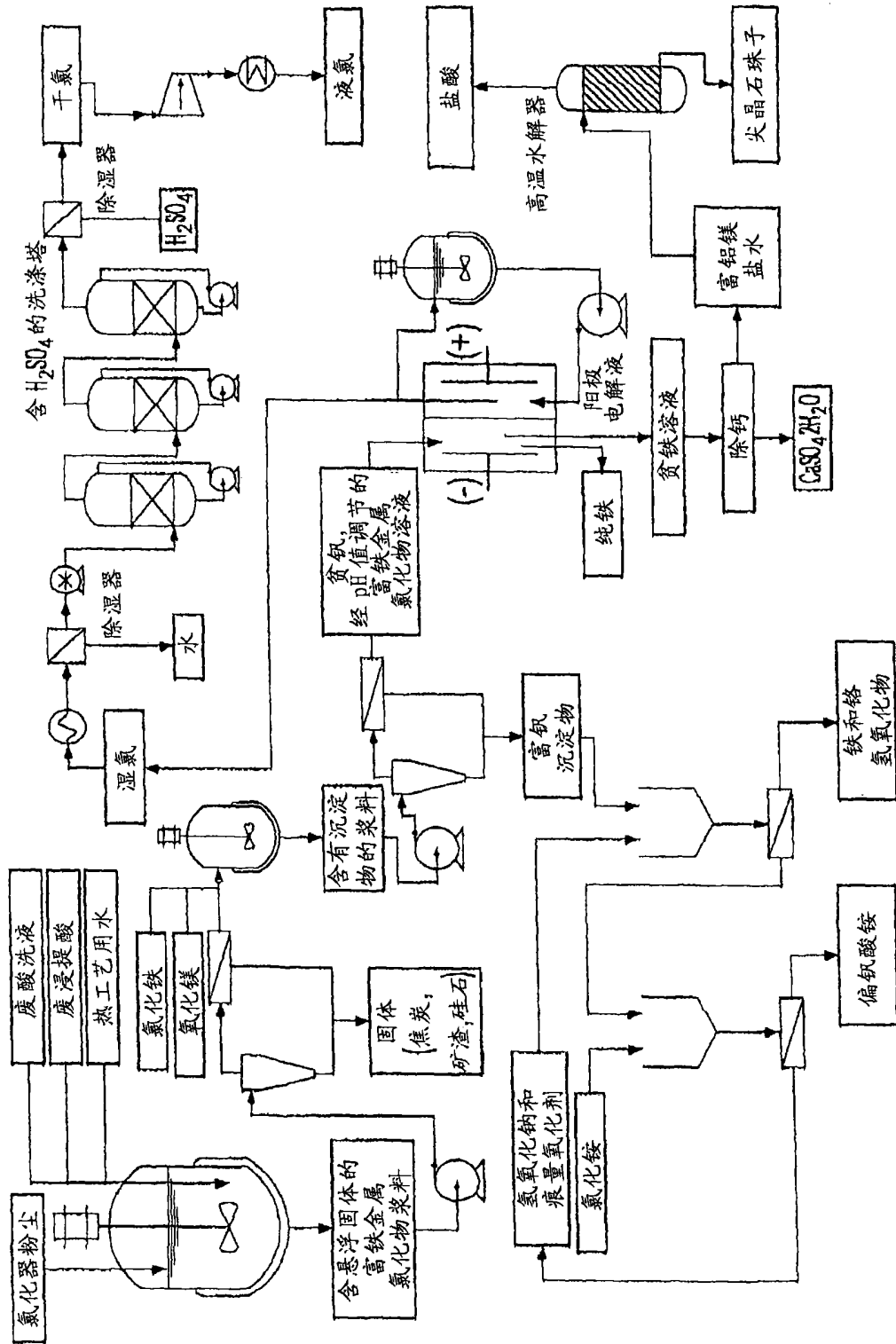


图 2

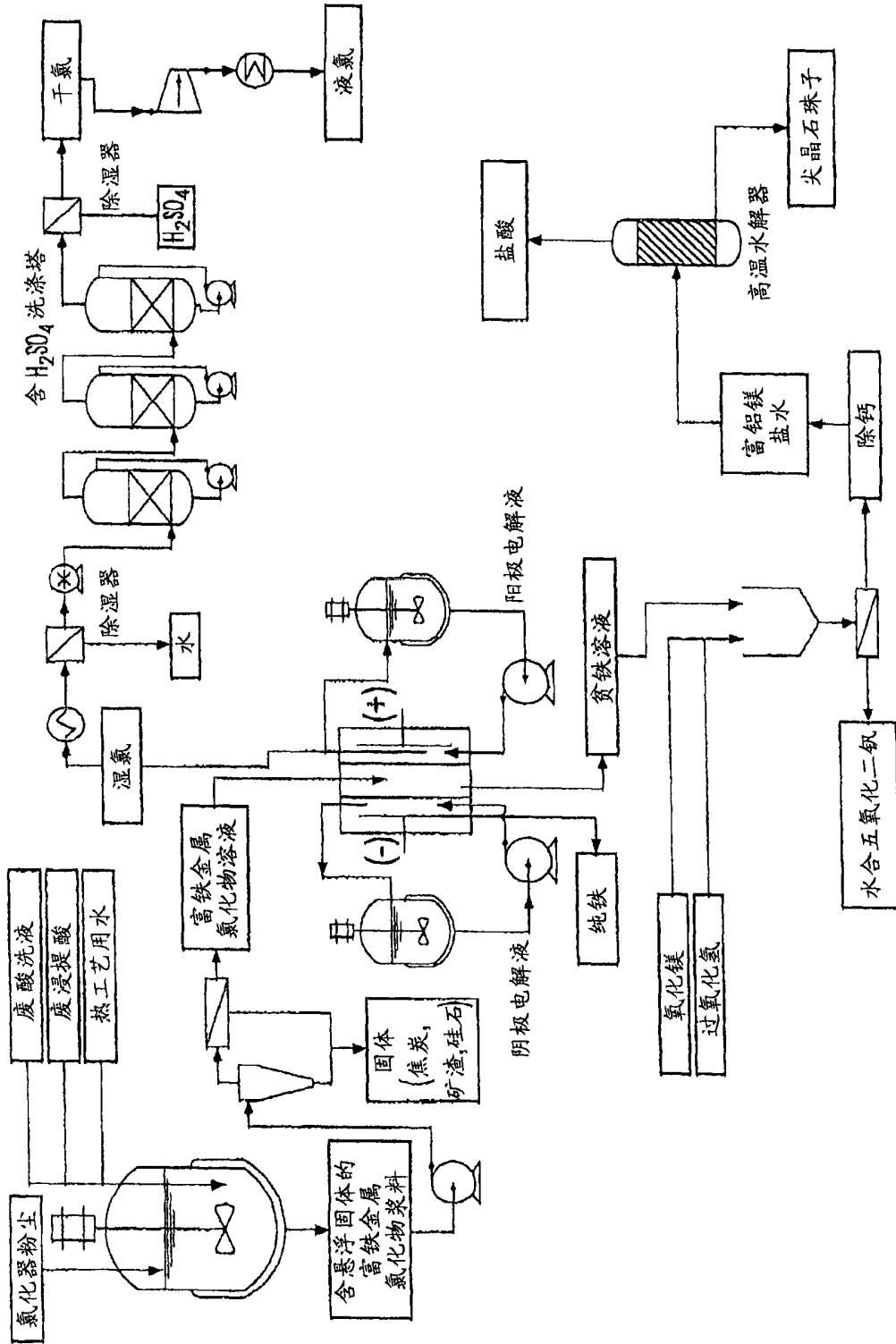


图 3

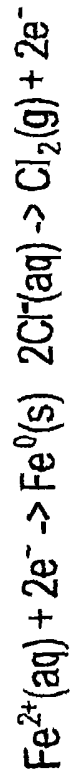
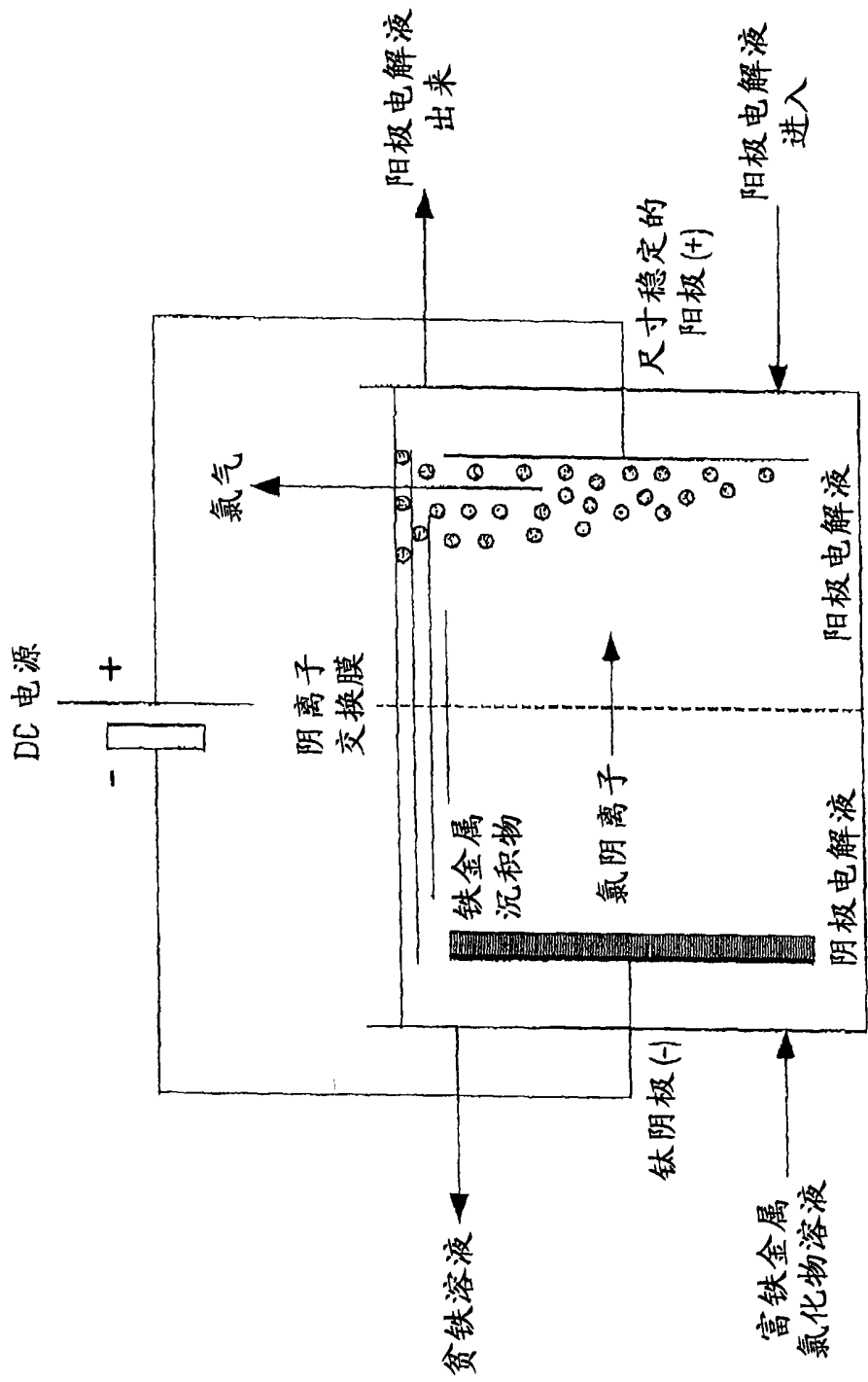


图 4

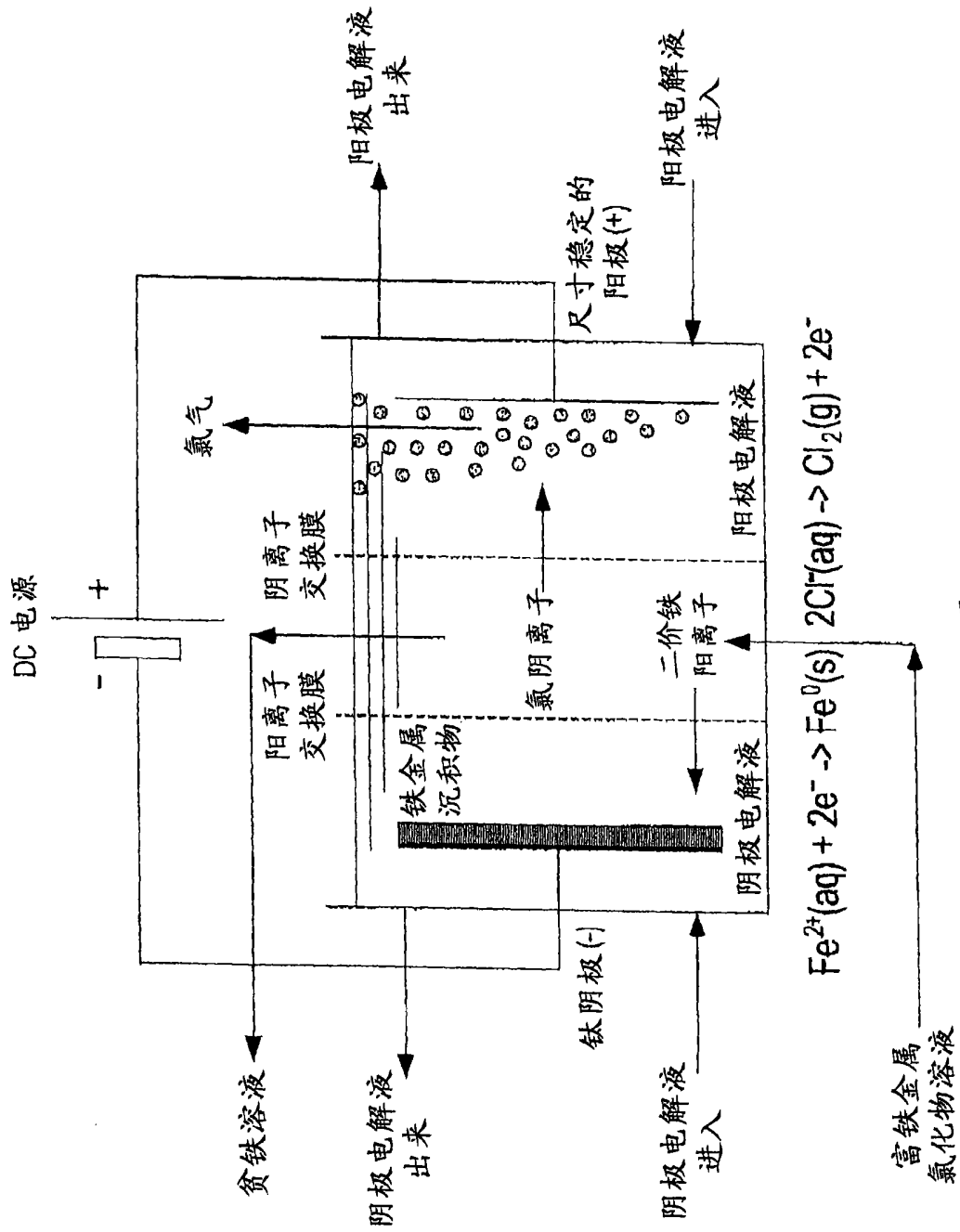


图 5

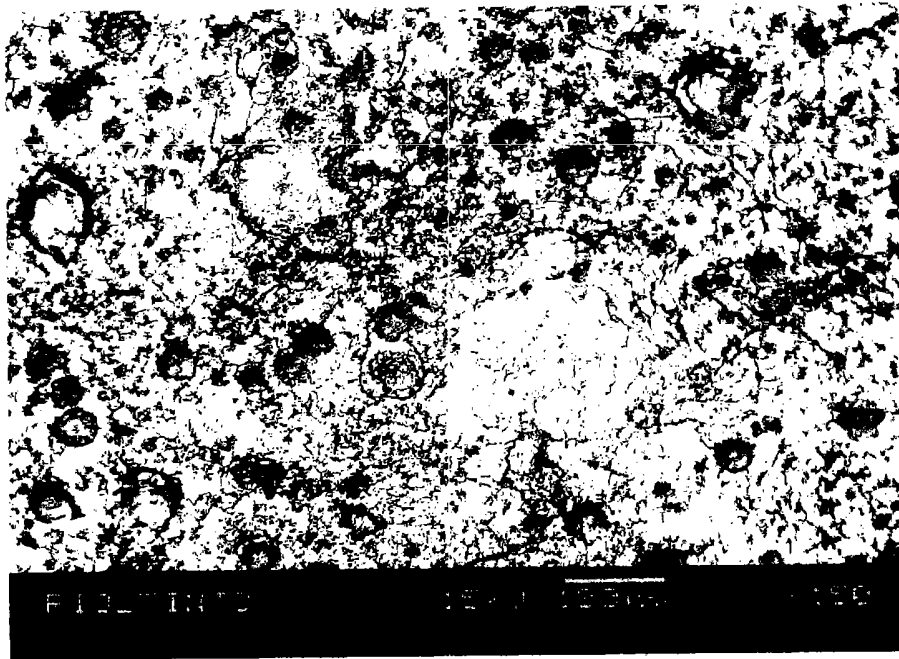


图 6

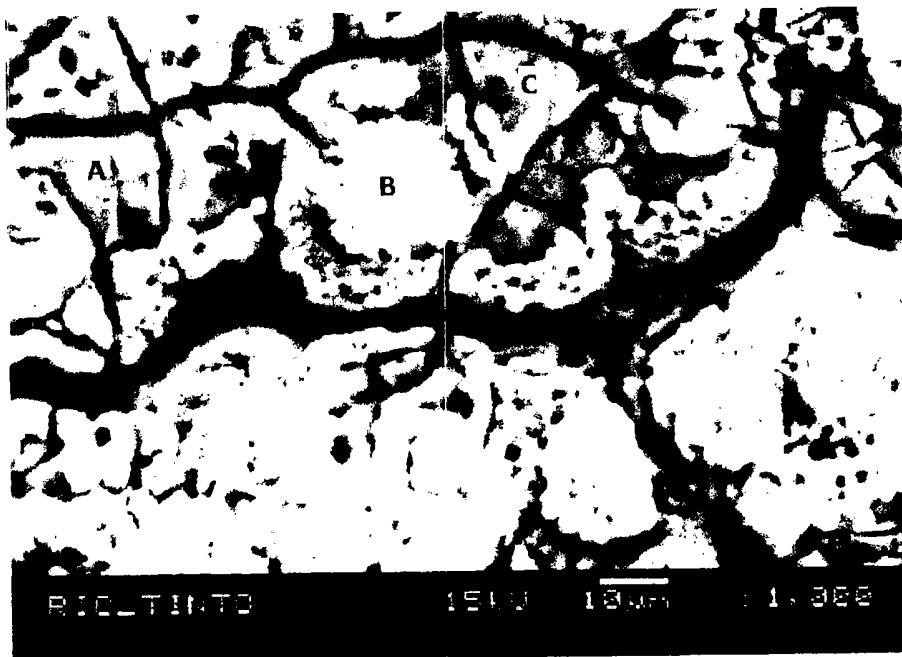


图 7

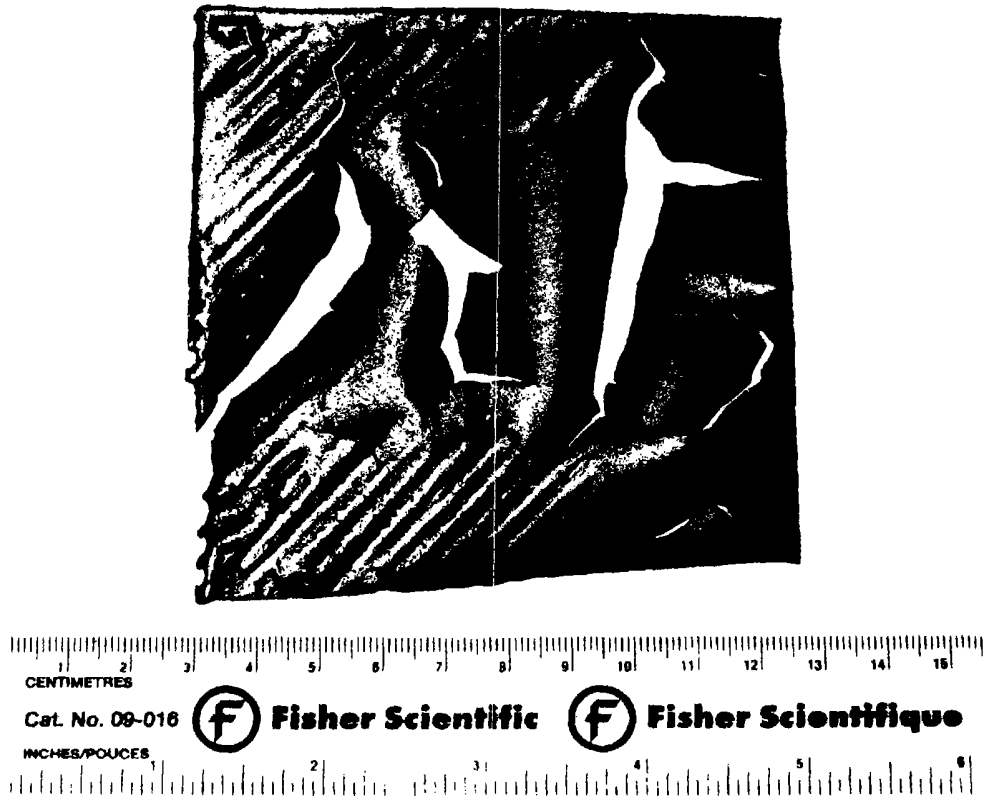


图 8



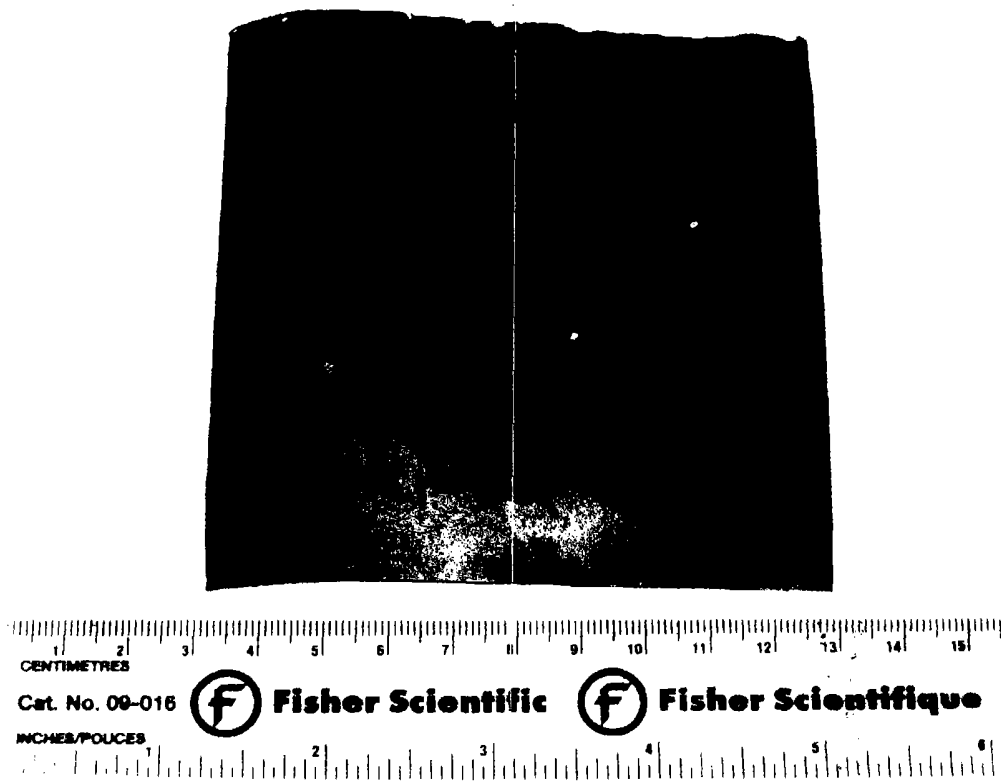


图 9

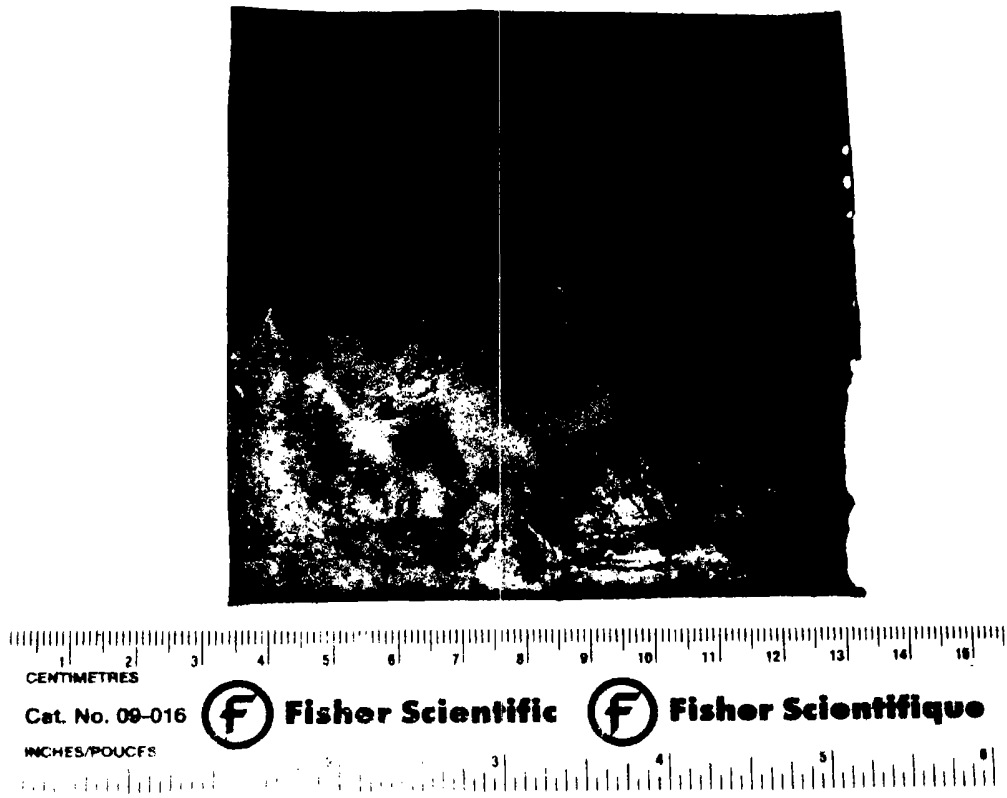


图 10

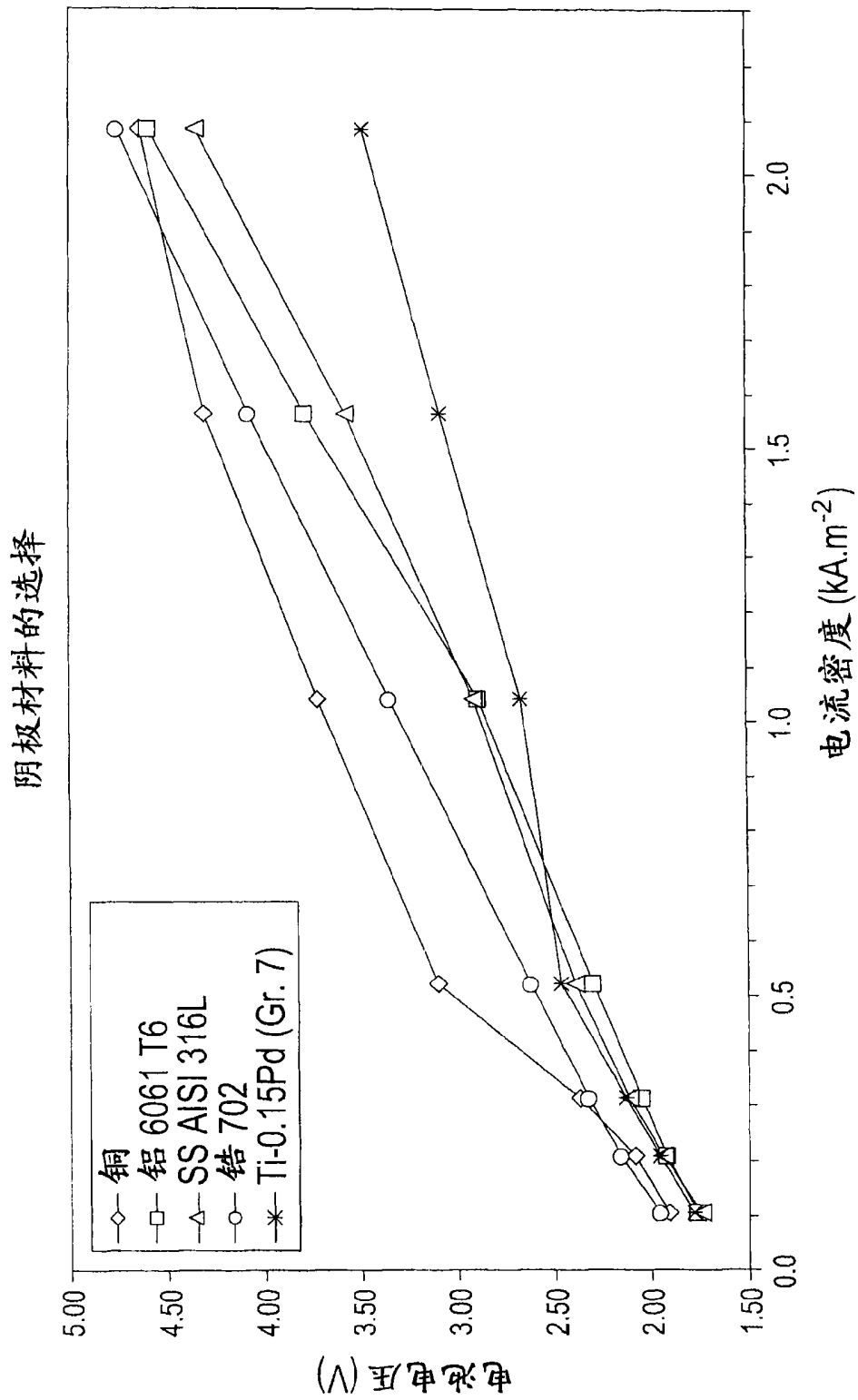


图 11

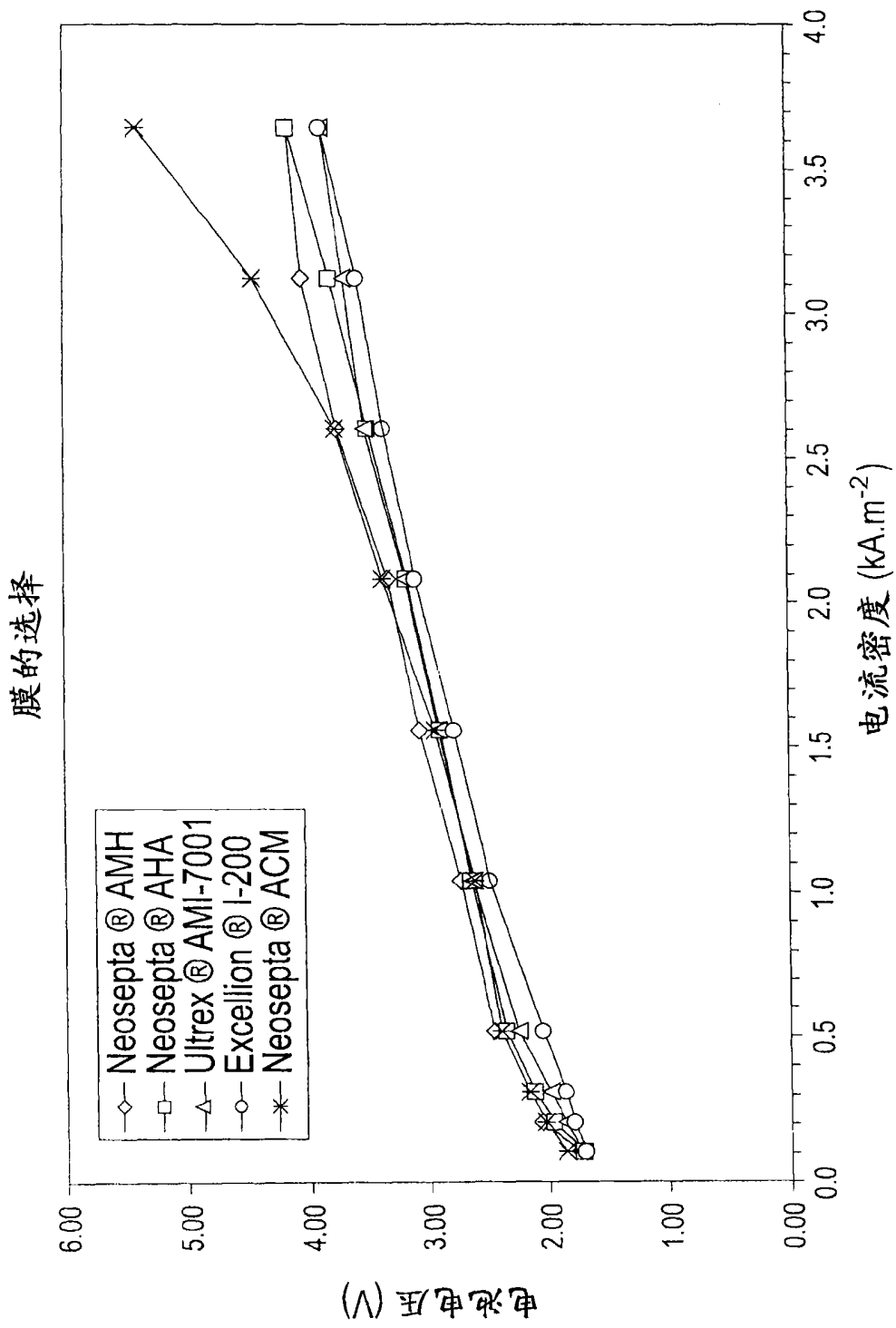


图 12

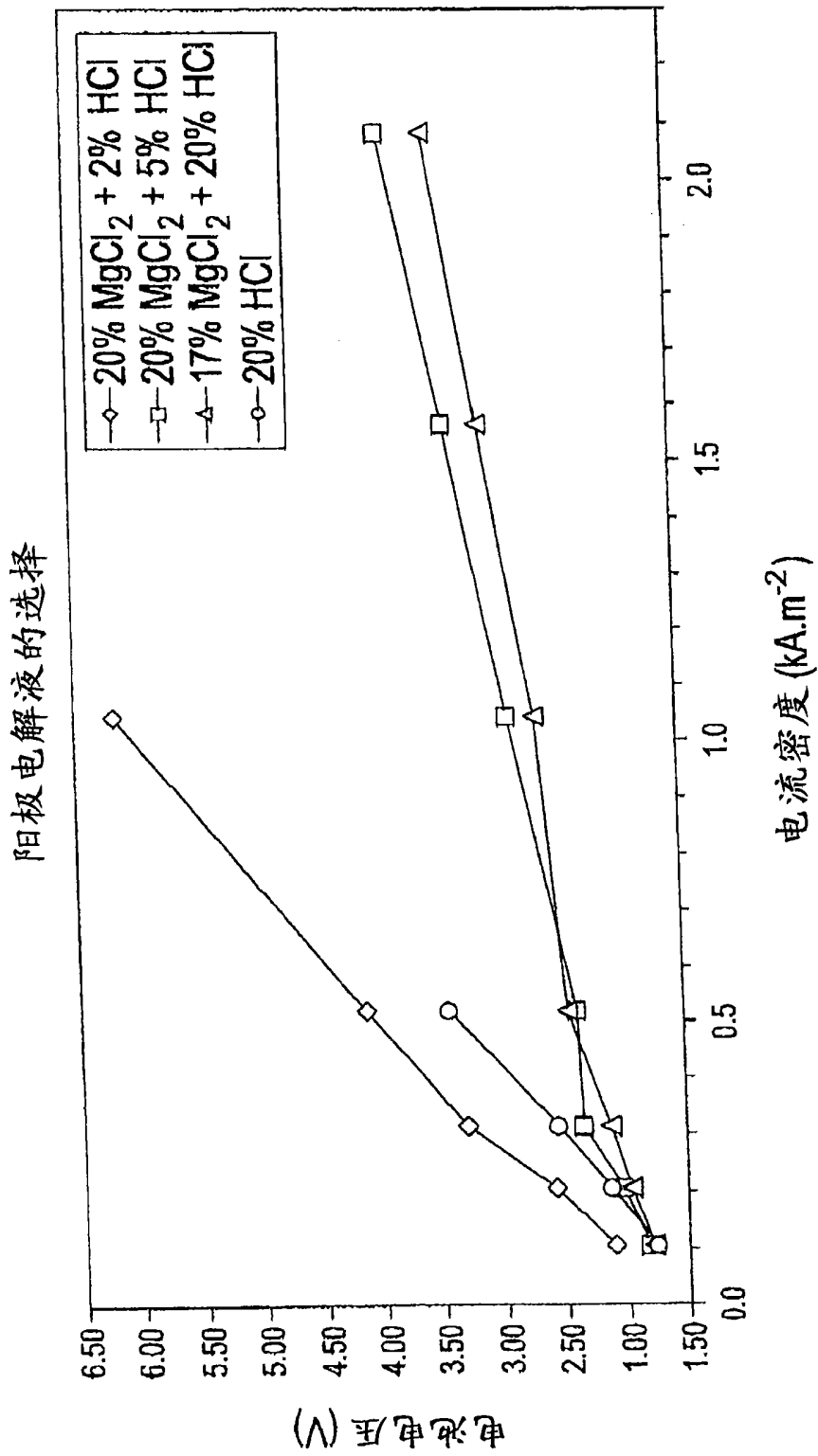


图 13