



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037160 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 200880129306. X

C22B 3/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 20

C25B 1/26 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C25B 11/04 (2006. 01)

2010. 11. 18

C25C 7/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/CA2008/000544 2008. 03. 20

JP 平 2-15187 A, 1990. 01. 18,

CN 1069780 A, 1993. 03. 10,

(87) PCT申请的公布数据

W02009/114925 EN 2009. 09. 24

WO 95/23880 A, 1995. 09. 08,

JP 2928426 B2, 1999. 05. 14,

(73) 专利权人 力拓铁钛公司

审查员 焦永涵

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 F·卡尔达雷利 S·勒菲弗

C·图西纳恩 G·于多恩

(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)

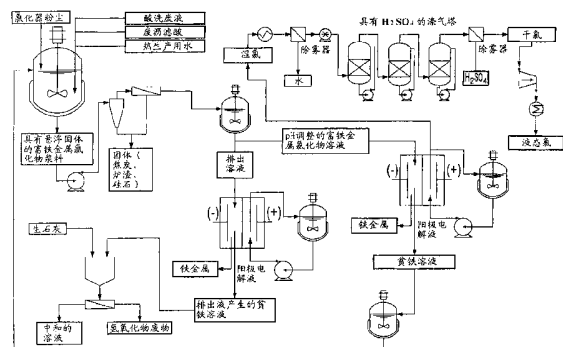
权利要求书4页 说明书22页 附图14页

(54) 发明名称

从富铁金属氯化物废物中回收金属铁和氯气有用成分的电化学方法

(57) 摘要

一种从富铁金属氯化物溶液中同时回收铁金属和氯气的电化学方法,其包括在电解池中将富铁金属氯化物溶液电解,所述电解池包含装配有具有比铁更高的氢超电势的阴极且含有 pH 为约 2 以下的阴极电解液的阴极室,装配有阳极且含有阳极电解液的阳极室,和允许阴离子通过的分离器,所述电解步骤包括使富铁金属氯化物溶液在电解池的非阳极室中循环,由此导致铁电沉积在阴极上且氯气在阳极析出,并留下贫铁溶液,其至少部分再循环至富铁金属氯化物溶液中。富铁金属氯化物溶液可源自加碳氯化废物、废酸沥滤液或酸浸液。



CN 102037160 B

1. 一种从富铁金属氯化物溶液中回收金属铁和氯气的电化学方法,所述方法包括:
  - a) 提供富铁金属氯化物溶液;
  - b) 在电解池中将所述富铁金属氯化物溶液电解,所述电解池包含装配有具有比铁更高的氢超电势的阴极且含有 pH 为 2 以下的阴极电解液的阴极室,装配有阳极且含有阳极电解液的阳极室,和允许阴离子通过的分离器,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池的非阳极室中循环,由此导致铁电沉积在阴极上且氯气在阳极析出,并留下贫铁溶液;
    - c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气;和
    - d) 使至少部分所述贫铁溶液再循环至所述富铁金属氯化物溶液中,其中所述富铁金属氯化物溶液的提供包括:
      - a1) 用热水溶液沥滤固体加碳氯化废物,由此形成含水浆料;和
      - a2) 使所述含水浆料经受固体分离,由此形成不可溶的饼并分离富铁金属氯化物溶液。
  2. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中当阴极电解液主要含  $\text{AlCl}_3$  作为非铁金属氯化物时,将阴极电解液的 pH 定期调整至在 -1 至 2 的预定 pH。
  3. 根据权利要求 2 的电化学方法,其中预定 pH 为 -1 至 -0.1。
  4. 根据权利要求 3 的电化学方法,其中预定 pH 为 -0.6 至 -0.3。
  5. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中当阴极电解液主要含  $\text{MgCl}_2$  作为非铁金属氯化物时,将阴极电解液的 pH 定期调整至 0.3-1.8 的预定 pH。
  6. 根据权利要求 5 的电化学方法,其中预定 pH 为 0.6-1.5。
  7. 根据权利要求 6 的电化学方法,其中预定 pH 为 0.6-1.1。
  8. 根据权利要求 7 的电化学方法,其中预定 pH 为 0.9-1.1。
  9. 根据权利要求 2-8 中任一项的电化学方法,其中在所述电解步骤的上游调整阴极电解液的 pH。
  10. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中再循环 d) 以 60% 以上的再循环率进行。
  11. 根据权利要求 10 的电化学方法,其中再循环 d) 以 80% 以上的再循环率进行。
  12. 根据权利要求 11 的电化学方法,其中再循环 d) 以 95% 以上的再循环率进行。
  13. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中在  $25^\circ\text{C}$  下在 0.5 摩尔  $\cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$  中,阴极具有在  $200\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  下大于 425mV 的过电压。
  14. 根据权利要求 13 的电化学方法,其中所述阴极由一种材料构成或涂覆,所述材料为钛、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、汞或具有汞的金属汞合金中的一种。
  15. 根据权利要求 14 的电化学方法,其中所述材料由钛或钛合金组成。
  16. 根据权利要求 15 的电化学方法,其中所述材料由钛钪合金 ASTM 等级 7 组成。
  17. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中在电解步骤之前将阴极预处理。
  18. 根据权利要求 17 的电化学方法,其中通过浸入氢氟酸-硝酸混合物中将阴极化学酸洗并用去离子水彻底冲洗以除去痕量酸。
  19. 根据权利要求 18 的电化学方法,其中所述氢氟酸-硝酸混合物具有以下组成:70 体积%浓度  $\text{HNO}_3$ 、20 体积%浓度 HF 和 10 体积%  $\text{H}_2\text{O}$ 。
  20. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极电解液在电解池的阳极室内的回路

中循环。

21. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极电解液进一步包含:

- HCl,
- 盐,所述盐为  $MgCl_2$ 、NaCl、LiCl、KCl 或  $CaCl_2$  中的至少一种,和
- Fe(III) 作为缓蚀剂。

22. 根据权利要求 21 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 10-37 重量%的 HCl。

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 重量%的 HCl。

24. 根据权利要求 21 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 1-20 重量%的所述盐。

25. 根据权利要求 24 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 16 重量%的所述盐。

26. 根据权利要求 21 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 10-12,000 重量 ppm 的 Fe(III)。

27. 根据权利要求 26 的电化学方法,其中所述阳极电解液包含 8000-10000 重量 ppm 的 Fe(III)。

28. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极为  $[M/M_xO_y-A_2O_t]$  型尺寸稳定的阳极,其中:

- M 为具有阀作用性能的高熔点金属或合金,包括钛、钛合金、锆、锆合金、铅、铅合金、钒、钒合金、铌、铌合金、钽或钽合金,

- $M_xO_y$  为形成保护基底金属的薄且不渗透性层的阀金属的金属氧化物,包括  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TaO_2$  或  $Ta_2O_5$ , 且

- $A_2O_t$  为金属氧化物。

29. 根据权利要求 28 的电化学方法,其中所述金属氧化物为贵金属的电催化金属氧化物。

30. 根据权利要求 29 的电化学方法,其中所述贵金属的电催化金属氧化物为铂族金属的氧化物。

31. 根据权利要求 30 的电化学方法,其中所述铂族金属的氧化物为  $RuO_2$ 、 $IrO_2$  或  $PtO_x$ 。

32. 根据权利要求 29 的电化学方法,其中所述金属氧化物为  $SnO_2$ 、 $Sb_2O_5$  或  $Bi_2O_3$ 。

33. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极由如下组分组成:本体导电陶瓷,所述本体导电陶瓷为:

- 通式  $Ti_nO_{2n-1}$  的亚化学计量钛氧化物,其中 n 为等于或大于 3 的整数;

- 具有尖晶石结构的导电氧化物  $AB_2O_4$ ,其中 A 为 Fe(II)、Mn(II) 或 Ni(II),且 B 为 Al、Fe(III)、Cr(III) 或 Co(III);或

- 具有钙钛矿结构的导电氧化物  $ABO_3$ ,其中 A 为 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 或 Ni(II),且 B 为 Ti(IV)。

34. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极由碳基材料构成。

35. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极由石墨或玻璃碳构成。

36. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述阳极由不渗透性石墨构成。

37. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述电解步骤在双室电解池中进行,在双室电解池中分离器为离子交换膜,且其中所述富铁金属氯化物溶液在电解池的阴极室内的回路中循环,充当阴极电解液。

38. 根据权利要求 37 的电化学方法,其中离子交换膜为阴离子交换膜。
39. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述电解步骤在三室电解池中进行,在三室电解池中阳极室和阴极室分别通过阴离子交换膜和阳离子交换膜与中心室分开,且其中富铁金属氯化物溶液在电解池的中心室中循环。
40. 根据权利要求 39 的电化学方法,其中所述阴极电解液在阴极室内的回路中循环。
41. 根据权利要求 39 或 40 的电化学方法,其中所述阴极电解液包含:
- 1-450g/L 的氯化铁 (II),
  - 1-350g/L 的  $MgCl_2$  或  $CaCl_2$  或其混合物,
  - 任选 1-350g/L 的  $AlCl_3$ , 和
  - 0-10g/L 的游离 HCl。
42. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中所述阴极电解液包含 335g/L 的氯化铁 (II)。
43. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中所述阴极电解液包含 250g/L 的  $MgCl_2$  或  $CaCl_2$ 。
44. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中所述阴极电解液包含  $MgCl_2$ 。
45. 根据权利要求 41 的电化学方法,其中所述阴极电解液包含 250g/L 的  $AlCl_3$ 。
46. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述电解步骤在电流密度为 50-5000A/m<sup>2</sup> 的恒电流下进行。
47. 根据权利要求 46 的电化学方法,其中所述电解步骤在电流密度为 50-1000A/m<sup>2</sup> 的恒电流下进行,由此得到无树枝状体的光滑的铁沉积物。
48. 根据权利要求 47 的电化学方法,其中所述电解步骤在 500A/m<sup>2</sup> 的电流密度下进行。
49. 根据权利要求 46 的电化学方法,其中所述电解步骤在电流密度为 3000-5000A/m<sup>2</sup> 的恒电流下进行,由此得到粉末状铁。
50. 根据权利要求 49 的电化学方法,其中所述电解步骤在 4000A/m<sup>2</sup> 的电流密度下进行。
51. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述电解步骤在 40-110°C 的操作温度下进行。
52. 根据权利要求 51 的电化学方法,其中所述操作温度为 80-95°C。
53. 根据权利要求 52 的电化学方法,其中所述操作温度为 85°C。
54. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述富铁金属氯化物溶液源自加碳氯化废物、废酸沥滤液或酸浸液。
55. 根据权利要求 54 的电化学方法,其中所述热水溶液为热生产用水、热稀盐酸、热沥滤废酸或酸洗废液。
56. 根据权利要求 54 或 55 的电化学方法,其中所述固体分离步骤通过物理分离方法进行。
57. 根据权利要求 56 的电化学方法,其中所述物理分离方法为倾析、过滤或离心。
58. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中所述富铁金属氯化物溶液包含钒,所述方法进一步包括在所述电解步骤的上游、期间或下游的钒分离步骤。
59. 根据权利要求 58 的电化学方法,其中所述钒分离步骤在所述电解步骤的上游进行。
60. 根据权利要求 59 的电化学方法,其中所述钒分离步骤在于通过在 0.5-3.0 的 pH 下

共沉淀而与铬同时从富铁金属氯化物溶液中除去钒。

61. 根据权利要求 58 的电化学方法,其中阴极电解液的 pH 为 0.3-0.5,导致钒随铁电沉积而在阴极沉淀,且其中钒分离步骤在所述电解步骤的下游进行。

62. 根据权利要求 58 的电化学方法,其中阴极电解液的 pH 为 0.6-1.8,导致钒保留在循环的富铁金属氯化物溶液中,同时铁电沉积在阴极上,且其中其后从离开电解池的贫铁溶液中回收钒,由此钒分离步骤在所述电解步骤期间进行。

63. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中 c) 中所述铁回收通过物理剥离电沉积在阴极的所述铁而进行,且所述氯气回收通过在阳极室上抽取氯气而进行。

64. 根据权利要求 1 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。

65. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中回收并通过加入硫酸进一步处理离开电解池的贫铁溶液以除去钙和作为硫酸镭除去放射性,由此产生富含镁和铝的盐水。

66. 根据权利要求 65 的电化学方法,其进一步包括在流化床高温水解器中高温水解所述富含镁和铝的盐水的步骤,由此产生共沸盐酸和尖晶石珠。

67. 根据权利要求 66 的电化学方法,其进一步包括回收所述共沸盐酸以输出。

68. 根据权利要求 1 的电化学方法,其中使在所述方法期间形成的排出溶液通过单程电解池电解,由此回收更多的铁和氯气有用成分。

## 从富铁金属氯化物废物中回收金属铁和氯气有用成分的电化学方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种从富铁金属氯化物废物中回收金属铁和氯气有用成分的电化学方法。更具体而言,本发明涉及一种从富铁金属氯化物废物如加碳氯化废物(carbo-chlorination wastes)、废酸沥滤液、酸浸液或任何其他富铁金属氯化物液体或溶液中回收金属铁和氯气有用成分的电化学方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在化学工业中,氯气( $\text{Cl}_2$ )为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得。

[0004] 在制造白色二氧化钛颜料的后者情况下,将原料用氯气氯化。氯化的品种被还原成多余的副产物如:氯化氢( $\text{HCl}_{\text{气体}}$ )、盐酸( $\text{HCl}_{\text{含水}}$ )或无机金属氯化物(例如 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ )。

[0005] 特别是当通过含钛矿石原料(例如风化钛铁矿、钛炉渣或合成金红石)加碳氯化而制备四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )时,显著量的铁和金属氯化物品种作为副产物而产生。取决于氯化器的反应条件,这些副产物可包含氯化亚铁或氯化铁或其组合。事实上,当这些副产物由基本上由被未反应钛原料污染的颗粒状铁氯化物的混合物制得的氯化废物、石油焦、硅石和硅酸盐以及其他金属氯化物组成时,实际的副产物更复杂。下表1中呈现了由仅用钛炉渣操作的氯化器的旋风除尘器收集的金属氯化物的近似化学组成。

[0006] 表1- 在收集的表示为无水盐的氯化器粉尘中金属氯化物的平均组成范围(重量%)

[0007]

金属氯化物	式	百分数
氯化铁(II)	$\text{FeCl}_2$	30-90
氯化铝(III)	$\text{AlCl}_3$	5-15
氯化镁(II)	$\text{MgCl}_2$	2-20
氯化锰(II)	$\text{MnCl}_2$	1-15
氯化钠	$\text{NaCl}$	1-8
氯氧化钒	$\text{VOCl}_2$	1-6
氯化铬(III)	$\text{CrCl}_3$	0.5-6
氯化钛(III)	$\text{TiCl}_3$	0.1-3

[0008] 这些氯化器废物的形成对整个方法具有严重的经济和环境含义,这是由于必须加工废物以处理。通常,副产物铁氯化物大规模堆积在深井中或海洋填埋物上或简单地排入废水流中。这种丢弃涉及环境问题和氯气品种经济价值的完全损失。尽管环境上不安全,但这些实践仍在世界范围内在许多工厂场所广泛使用。

[0009] 尽管已尝试使这些金属氯化物副产物商业化作为废水处理中的絮凝剂或酸洗池中的蚀刻剂,但这些尝试受这些副产物的低市场价值牵制。另外,由于副产物通常为水溶液形式,运输负荷受限。

[0010] 由于这些原因,过去四十年来在二氧化钛颜料工业中已广泛研究氯气再循环和各种尝试以从铁氯化物中回收氯气有用成分。

[0011] 另外,由于 1998 年引入了通过高压盐酸沥滤而浓缩钛炉渣,从废酸中回收氯化金属有用成分产生了越来越多的兴趣。目前,将废酸高温水解以再生盐酸的共沸溶液,留下惰性金属氧化物,将其作为采矿残余物填埋。废酸的平均组成范围呈现于下表 2 中。

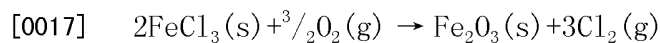
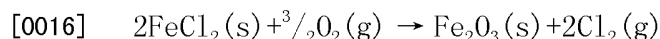
[0012] 表 2- 废酸的平均组成范围

[0013]

阳离子或化学品	浓度(c/g.dm <sup>-3</sup> )
HCl(游离)	40-70
Fe(总计)	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] 至今,缺乏从铁氯化物中回收元素氯的令人满意的工业方法。从氯化物废料中回收氯气的主要现有技术路线为在过量氧中将铁氯化物热化学氧化。

[0015] 因此,围绕铁氯化物的氧化已集中了几种尝试,期间包括如下化学反应:



[0018] 然而,至今已证明非常难以开发包括先前方程式中所示反应的令人满意的工业方法。已作出许多努力以克服在气相中进行反应附带的困难,例如 Harris 等<sup>1</sup>所述。Harris 建议可将氯化铁在流化床反应器中在气相中用氧处理。该方法产生氯气,其可再循环至钛铁矿或金红石氯化过程中,和氧化铁副产物,而不是可溶的氯化物废物。

[0019] 英国专利 1,407,034<sup>2</sup> 公开了在足以避免氯化亚铁冷凝的高温下用过量氧将气态氯化亚铁氧化。

[0020] 美国专利 3,865,920<sup>3</sup>, RZM Ltd., 公开了一种方法,所述方法在于在 980-1110°C 下将氯化亚铁预热,然后通过使纯氧通过而将它氧化以形成铁氯化物、氧化铁、氧气和氯气的混合物,其后将所述混合物冷却并将残余氯化铁转化成氧化铁和氯气。

[0021]  $\text{FeCl}_2$  或  $\text{FeCl}_3$  完全氧化成铁氧化物和氯气的主要问题是热力学要求低温,即通常 400°C 以下,以使平衡转移至有利于氯化铁氧化。然而,看起来在热力学强加的低温下,反应

动力学变得太慢,而在较高的温度下,如果反应以实际速率进行,则反应远非完全。

[0022] 随后发现使用催化剂如氧化铁加速在较低温度下的反应。因此,推荐使用氧化铁流化床反应器以降低反应温度。实际上,美国专利 2,954,274<sup>4</sup>, Columbia Southern Chemical Corp. 推荐了在氯化铁和任选氧化铁的流化床中在 400-1000℃ 下借助空气或氧气氧化氯化亚铁。稍后,在美国专利 3,793,444<sup>5</sup>, E. I. DuPont de Nemours 中,气态氯化铁的氧化通过使氯化铁与氧气的混合物通过由壁细分的几个重叠区且在再循环的惰性固体粒子(例如硅砂)的存在下进行。在此方法期间,氯化亚铁( $\text{FeCl}_2$ ) 在一个步骤中被连续氧化,首先氧化成氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ),然后氧化成氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。后来,在美国专利 4,144,316<sup>6</sup>, E. I. DuPont de Nemours 中,Reeves 和 Hack 通过在如美国专利 4,282,185<sup>7</sup> 推荐类型的再循环流化床反应器中进行脱氯反应而改进了该方法。

[0023] 然而,在热氧化期间产生另外的问题,即固体,密且硬的氧化铁层( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 的沉积。此氧化铁层具有严重的聚集并强力粘附在反应器壁和相关装置上的倾向,导致反应器有效运行和维护的问题。实际上已证明氧化物层以这样的程度在床料位以上出现:在短时间内出口可能变得完全阻塞且必须经常停止运行以除去该层,导致昂贵的停工。此外,对于此反应的工业规模,在提高流化床反应器的尺寸上遭遇严重的问题。

[0024] 其他提议在于在较低温度下使用 NaCl 的熔盐浴操作氧化方法以与铁( $\text{NaCl-FeCl}_3$ ) 化合物形成盐络合物或共晶;或在足以影响氯化铁液化的压力下进行氧化。然而,这些方法通常需要使用复杂设备和对操作条件实行非常谨慎的控制。此外,似乎在从反应器中除去副产物氧化铁和颗粒床材料粘附中遭遇困难。

[0025] 热氧化方法的其他缺点通常似乎为所产生气态氯的差质量,即约 75 体积%  $\text{Cl}_2$ ,这是由于它受氯化铁和其他挥发性杂质的极大污染以及被未反应氧气(11 体积%  $\text{O}_2$ ) 和二氧化碳(7.5 体积%  $\text{CO}_2$ ) 强烈稀释。因此,它显示相对差的商业价值。另外,立即再循环至氯化器以及努力浓缩稀氯气涉及极大额外支出。

[0026] 此外,通过热氧化有效回收氯气需要基本纯的氯化亚铁作为原料。然而,将氯化器粉尘中的颗粒状氯化亚铁与主要污染物(即焦炭)机械分离是一个艰巨的任务。事实上,如果在超过 800℃ 的温度下进行不纯氧化亚铁的热氧化,则存在于粉尘中的焦炭燃烧,由此在反应器中产生热点,这样导致氧化铁的烧结,伴随着在壁上形成氧化物,这又导致在短时间内阻塞。

[0027] 在 E. I. Du Pont de Nemours 进行热氧化的不成功试行和试商业化试验以后,其他二氧化钛颜料生产商研究了该技术如 SCM Chemicals Ltd.<sup>8</sup>、Kronos Titan GmbH<sup>9</sup> 和现在的 Tiioxide<sup>10</sup>。

[0028] 考虑了其他路线,即电解路线以回收氯气和铁有用成分。

[0029] 由现有技术看出,自从十八世纪后半期已进行了关于从含铁溶液中电沉积铁金属的工作。事实上,已知电解提取、电镀或电解精炼铁金属的各种方法。通常,这些方法的目的是制备具有高纯度的电解铁和较低纯度的铁粉。通常,最常用的电解液基于硫酸铁且较少程度地具有铁氯化物。

[0030] 首先设计大多数已知的电化学方法以在阴极电沉积铁,同时阳极反应通常在于由不纯铁构成的可溶阳极的阳极溶解。在这种方法中,可消耗类型的阳极的使用似乎已通常使得避免不想要的腐蚀性初生氧或危险氯气的析出。



[0031] 在阳极侧,通过电解从盐水或副产物盐酸中回收氯气为有案可稽的技术,其中世界范围内许多工厂用离散数的电解方法。然而,结合从含铁氯化物废物中直接回收铁和氯气的两种原则的工业规模电化学方法似乎不存在。

[0032] 第一种有案可稽的尝试显然回溯至 1928 年,LEVY 的专利<sup>11</sup>。发明者公开了从纯氯化亚铁溶液中回收初生氯气和纯电解铁的简单电化学方法。电解池由多孔无釉粘土制成的隔膜作为分离器分开,以防止产物混合。电解在 90-100℃下在 110-270A.m<sup>-2</sup> 的电流密度下进行,平均电池电压为 2.3-3.0V。法拉第电流效率为 90-100%。阳极电解液为浓氯化物溶液 (CaCl<sub>2</sub>、NaCl),同时阴极电解液为含 20 重量% FeCl<sub>2</sub> 的水溶液。阳极为碳基的,同时阴极为薄板、心轴或其他适合的物体。

[0033] 更近来,1990 年来自 Osaka Titanium Co.Ltd(现在的 Toho) 的 OGASAWARA 等<sup>12</sup> 在专利申请中公开了通过使用阴离子和阳离子交换膜与三室电解池联合通过电解含氯化铁的水溶液(由钢酸洗或由制备四氯化钛或非铁钛矿的方法产生的流出物)而制备铁和氯气的电解方法。在此方法中,如 Ogasawara 中例示,由高纯度氯化亚铁构成且用氨恒定调整至 pH3-5 的阴极电解液,和由氯化钠构成的阳极电解液在它们相应室内的回路中再循环,同时待电解的含富铁氯化物溶液通过中心室,即两个离子交换膜之间存在的缝隙循环。所用阴极优选为铁,但也可为不锈钢、钛或钛合金,所用阳极由不溶性石墨构成。根据该发明者,与使用双室电解方法相比,此 3 室方法明显使得避免所得电结晶铁被嵌入的杂质如金属氧化物污染。另外,保持阳极电解液 pH 为 3-5 使得避免氢气在阴极析出。

[0034] 然而,在这种方法中,由于 (i) 离子交换膜的附加电阻率和 (ii) 两个分离器之间存在的相关缝隙,呈现出高电阻电压降。另外,组合使用石墨阳极与氯化钠盐水阳极电解液似乎导致氯气析出反应的高过电位。高电阻电压降和阳极过电位对电池电势有贡献。这因此导致氯气和铁回收的高比能耗,这与可行商业方法不相容。

[0035] 因此,仍需要从富铁金属氯化物废物中回收铁金属和氯气的有效且经济的方法。

[0036] 本说明书涉及大量文献,在此以引入的主题与这里显出的公开内容不矛盾的程度将其内容全部引入作为参考。

[0037] 发明概述

[0038] 本发明一般性地涉及一种从富铁金属氯化物废物中回收金属铁和氯气的电化学方法。

[0039] 更具体而言,本发明一个方面涉及一种从富铁金属氯化物溶液中回收金属铁和氯气的电化学方法,其包括以下步骤:

[0040] a) 提供富铁金属氯化物溶液;

[0041] b) 在电解池中将富铁金属氯化物溶液电解,所述电解池包含装配有具有比铁更高的氢超电势的阴极且含有 pH 为约 2 以下的阴极电解液的阴极室,装配有阳极且含有阳极电解液的阳极室,和允许阴离子通过的分离器,所述电解步骤包括使富铁金属氯化物溶液在电解池的非阳极室中循环,由此导致铁电沉积在阴极上且氯气在阳极析出,并留下贫铁溶液;

[0042] c) 分别回收所述电沉积的铁和所述氯气;和

[0043] d) 使至少部分贫铁溶液再循环至 a) 中的富铁金属氯化物溶液中。

[0044] 在上述方法的具体实施方案中,当阴极电解液主要含 AlCl<sub>3</sub> 作为非铁金属氯化物

时,将阴极电解液的 pH 定期调整至在约 -1 至约 2,优选约 -1 至约 -0.1,更优选约 -0.6 至约 -0.3 之间的预定 pH。

[0045] 在上述方法的另一具体实施方案中,当阴极电解液主要含  $MgCl_2$  作为非铁金属氯化物时,将阴极电解液的 pH 定期调整至约 0.3-1.8,优选约 0.6-1.5,更优选约 0.6-1.1,最优选约 0.9-1.1 的预定 pH。

[0046] 在上述方法的又一具体实施方案中,再循环 d) 以约 60%以上,优选约 80%以上,更优选约 95%以上的再循环率 (recirculation rate) 进行。

[0047] 在又一具体实施方案中,富铁金属氯化物溶液的提供 a) 包括:

[0048] a1) 用热水溶液沥滤固体加碳氯化废物,由此形成含水浆料;和

[0049] a2) 使含水浆料经受固体分离,由此形成不可溶的饼并分离富铁金属氯化物溶液。

[0050] 在另一具体实施方案中,在  $25^{\circ}C$  下在  $0.5 \text{ 摩尔} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$  中,在  $200A \cdot \text{m}^{-2}$  下阴极具有大于约 425mV 的过电压。

[0051] 在另一具体实施方案中,阴极由一种材料构成或涂覆,所述材料为钛、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、汞或具有汞的金属汞合金中的一种。

[0052] 本发明另一方面涉及一种从富铁金属氯化物溶液中回收金属铁和氯气的方法,所述方法包括:

[0053] a) 提供富铁金属氯化物溶液;

[0054] b) 在双室电解池中将富铁金属氯化物溶液电解,所述电解池包含装配有具有比铁更高的氢超电势的阴极的阴极室,和装配有阳极且含有阳极电解液的阳极室,阴极室和阳极室由阴离子交换膜分开,所述电解步骤包括使调整至约 2 以下的 pH 的富铁金属氯化物溶液作为阴极电解液在电解池的阴极室中循环,由此导致铁电沉积在阴极上且氯气在阳极析出,并留下贫铁溶液;

[0055] c) 分别回收电沉积的铁和氯气;和

[0056] d) 使至少部分贫铁溶液再循环至 a) 中的富铁金属氯化物溶液中。

[0057] 一旦阅读仅参考附图举例给出的以下其具体实施方案的非限定性说明,本发明的其他主题、优点和特征将变得更清楚。

[0058] 附图简述

[0059] 在附图中:

[0060] 图 1 为说明本发明第一实施方案的完全电化学方法各个步骤的流程图,其中基于双室电解池并用 pH 调整的富铁金属氯化物溶液进行电解;

[0061] 图 2 为说明本发明第二实施方案的完全电化学方法各个步骤的流程图,其中基于双室电解池并用 pH 调整的富铁金属氯化物溶液进行电解,其中在将其引入阴极室之前通过沉淀将钒从所述溶液中取出;

[0062] 图 3 为说明本发明第三实施方案的完全电化学方法各个步骤的流程图,其中使用三室电解池并用未调整的富铁金属氯化物溶液进行电解;

[0063] 图 4 为说明本发明第四实施方案的完全电化学方法各个步骤的流程图,其中使用双室电解池并使至少部分贫铁溶液再循环;

[0064] 图 5 为本发明一些实施方案中所用双室电解池的示意图,其中在各个电极处进行

主要电化学反应；

[0065] 图 6 为本发明一些实施方案中所用三室电解池的示意图,其中在各个电极处进行主要电化学反应；

[0066] 图 7 为通过扫描电子显微镜 (SEM) 得到的照片,其显示如实施例 2a 中所得铁和钒共沉积的概观；

[0067] 图 8 为通过扫描电子显微镜 (SEM) 得到的照片,其显示如实施例 2a 中所得铁和五氧化二钒共沉积的详细情形；

[0068] 图 9 为显示如实施例 2b 中所得具有少量钒的光滑铁电沉积物的照片；

[0069] 图 10 为显示如实施例 5 所得电沉积铁金属薄板的照片；

[0070] 图 11 为显示如实施例 6 中所得铁金属沉积物板的照片；

[0071] 图 12 为显示作为如实施例 7 中所得氯化亚铁浓度的函数的电流效率的图解说明。

[0072] 图 13 为显示如实施例 8(阴极材料的选择)中所得极化曲线的图解说明；

[0073] 图 14 为显示如实施例 9(阴离子交换膜的选择)中所得极化曲线的图解说明；和

[0074] 图 15 为显示如实施例 10(阳极电解液的选择)中所得极化曲线的图解说明。

[0075] 说明性实施方案的描述

[0076] 各种原料可用于本发明方法中,包括但不限于加碳氯化废物,例如来自钛铁矿的加碳氯化、废酸沥滤液、酸浸液或任何其他富铁金属氯化物液体或溶液(含有氯化铁和/或氯化亚铁)。因此,原料可为固体、无水、浆料形式或溶液。

[0077] 如本发明所用,术语“电解池”通常指双室或三室电解池。所有用于本发明方法中的电解池至少包含由至少一个离子交换膜分开的阳极室和阴极室。

[0078] 如本发明所用,当指电解池时,术语“非阳极室”指双室电解池的阴极室和/或三室电解池的中心室。为了更清楚,它不指三室电解池的阴极室。

[0079] 如本发明所用,术语超电势(也称作过电压)通常指电流通过下电极电势与对于相同实验条件不存在电解下的电极电势热力学值之间的差。

[0080] 如本发明所用,当指阴极时,术语“氢超电势”指与阴极处氢气释放相关的超电势。具有高氢超电势的阴极使电解期间氢气析出最小,并因此促进铁电沉积。具有高氢超电势的材料已知且非限定性实例例如在 Cardarelli<sup>13</sup> 和美国专利 5,911,869<sup>14</sup>, Exxon Research and Engineering and Co. 中给出。有利的是,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定性实例包括钛(商业或更高纯度)、钛合金(例如钛钽 ASTM 等级 7)、锆(商业或更高纯度)、锆合金、锌(商业或更高纯度)、锌合金、镉(商业或更高纯度)、镉合金、锡(商业或更高纯度)、锡合金、铜(商业或更高纯度)、铜合金、铅(商业或更高纯度)、铅合金、铌(商业或更高纯度)、铌合金、金(商业或更高纯度)、金合金、汞或具有汞的金属汞合金。

[0081] 应当理解具有高氢超电势的阴极可由具有高氢超电势的材料本体组成或可简单地涂覆有这些材料。

[0082] 如本发明所用,当量化阴极时,表述“具有比铁更高的氢超电势”意指以绝对值表示,在 25°C 下在 0.5 摩尔·dm<sup>-3</sup>HCl 中,阴极在 200A·m<sup>-2</sup> 下具有大于约 425mV 的过电压。

[0083] 应当理解进行本发明方法一些任选步骤的适当性取决于原料中给定的待回收元素的存在。例如不是可用于本发明方法中的所有原料都含有钒。当然,如果钒存在于原料

中,则钒分离步骤仅为相关的。

[0084] 如本发明所用,表述“钒分离步骤”主要指其中将钒与铁分离的步骤。因此,它可对应于,但不必须为其中钒作为基本纯钒化合物得到回收的步骤。

[0085] 在其中原料为固体和 / 或无水形式的实施方案中,该方法通常首先在于用如下一物质来沥滤原料如在富氧化钛原料(例如风化钛铁矿、钛炉渣、天然和合成金红石)加碳氯化期间副产生的无水氯化器粉尘:热酸性生产用水、热稀盐酸、来自钛炉渣高压酸沥滤或甚至来自钢酸浸期间副产生的废液的热废酸。在所有金属氯化物完全溶解以后,将所得浆料过滤以分离残余不溶性固体,其包含未反应氧化钛炉渣、硅石和硅酸盐、来自富铁金属氯化物液体或溶液形式的可溶性金属氯化物的二氧化钛细粒和焦炭馏分。将所得滤饼用最少的酸性水仔细洗涤,脱水,干燥,最后送回加碳氯化装置或抛弃和填埋(取决于它的钛和焦炭值和硅石含量),同时洗涤水可再用于第一沥滤步骤中。

[0086] 在另一实施方案中,其中原料为浆料形式,沥滤可有助于在例如通过过滤分离固液之前溶解可溶性固体。

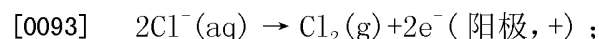
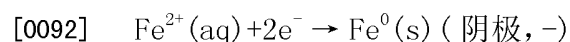
[0087] 在又一实施方案中,其中原料为清澈的含水液体形式,即为富铁金属氯化物溶液,不特别关注沥滤步骤。

[0088] 然后,四种主要工艺变化方案可用于从富铁金属氯化物溶液中回收氯气和金属有用成分,其基于通过电解从富铁金属氯化物溶液同时回收金属铁和氯气有用成分的相同一般原理,使用调整至约 2 以下的 pH 的阴极电解液和具有高于铁的氢超电势的阴极。

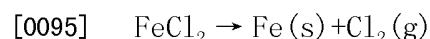
[0089] 在本发明方法的具体实施方案中,如图 1 所示,首先用碱性试剂,例如但不限于氧化镁或氢氧化铵或其混合物将富铁金属氯化物溶液的 pH 调整至约 0.6-1.8,其后该溶液备用于电解。

[0090] 仍参考图 1,电解阶段又在于使 pH 调整的富铁金属氯化物溶液在电解池的阴极室内循环。富铁金属氯化物溶液因此充当阴极电解液。电解池由通过阴离子交换膜分开的两个室组成(如图 5 所示)。阴极室包含由钛或钛合金(通常为 ASTM 等级 7)构成的阴极,同时阳极室具有用于析出氯气的尺寸稳定性阳极(DSA™-Cl<sub>2</sub>)。在阳极室内的回路中循环的阳极电解液由约 20 重量%盐酸和约 17 重量%氯化镁的混合物与约 10,000ppm 三价铁(Fe<sup>3+</sup>)作为缓蚀剂构成。

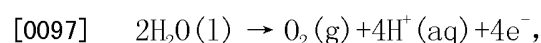
[0091] 在电解期间,在上述约 0.6-1.8 的 pH 下,铁金属随沉淀的五氧化二钒晶体在阴极沉积。五氧化二钒的沉淀由氢阳离子在阳极消耗以及水合五氧化二钒沉淀点以上 pH 局部提高而产生。另一方面,根据以下电化学反应氯化物阴离子通过可透性阴离子交换膜向阳极室迁移并作为氯气在阳极表面排出:



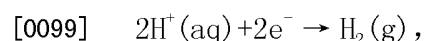
[0094] 因此,总反应为:



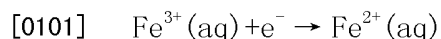
[0096] 还可发生副反应,例如氧气在阳极析出:



[0098] 氢气在阴极析出:



[0100] 伴随痕量三价铁阳离子的还原：



[0102] 在阴极侧,通过将阴极电解液的 pH 保持在约 2 的 pH 以下以及通过使用具有高超电势的阴极材料以排出氢气而使这些不想要的副反应最小化,以防止氢气析出。更具体而言,本发明方法中所用阴极材料在给定电解条件下具有比铁更高的氢超电势(绝对值)。优选,阴极电解液的 pH 保持为约 0.6-1.8,更优选约 0.6-1.5,仍更优选约 0.6-1.1,最优选约 0.9-1.1。另外,在阴极室上使用氮气惰性气氛可有助于防止亚铁阳离子氧化。

[0103] 在阳极侧,尺寸稳定性阳极用于氯气析出可阻止氧气析出,由此确保制备高纯度氯气。

[0104] 电解通常在约 40°C -110°C 下在恒电流控制下进行。总电流密度为约 200-2000A/m<sup>2</sup>,其中电池电压为约 1.2-3.5V/ 电池。在此具体实施方案中,法拉第电流效率通常大于约 90%,平均比能耗为约 2.1-6.2kWh/kg 铁和约 1.1-3.5kWh/kg 氯气。

[0105] 通过常规方法回收析出的湿氯气。例如如图 1 所示,它可通过抽取回收,通过使它通过石墨换热器冷却并通过使它通过除雾器和几个浓硫酸喷雾塔(涤气)而干燥。最后可将干且冷的氯气压缩并液化,因此以备运输或现场储存以备将来使用。

[0106] 将电沉积铁金属厚板从钛阴极上机械剥离。然后将板浸入热浓氢氧化钠(50 重量% NaOH) 碱液中以选择性地溶解钒氧化物;加入痕量氧化剂,例如但不限于氯酸钾以将所有钒转化成五价钒并单独回收纯铁金属。然后将钒连同氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl) 和 / 或氢氧化铵加入残余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,在这种具体实施方案中,钒分离步骤在电解步骤以后进行。

[0107] 将硫酸加入离开电解液的废无铁电解液或贫铁溶液中,以将钙作为不可溶的硫酸钙二水合物(CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) 除去并带走任选痕量放射性,大多数作为硫酸镭。

[0108] 然后将残余废富含镁和铝的盐水高温水解以得到备用于难熔物和支撑剂制造中的难熔尖晶石珠、球或颗粒,同时回收共沸盐酸。

[0109] 应当理解在图 1 的方法中将阴极电解液的 pH 改为例如 0.3-0.5 将使钒不随铁共沉积而沉淀而是保持富铁,变成贫铁溶液,因此在电解期间进行钒分离步骤。然而,由于所得铁可受五氧化二钒污染(尽管轻微)且法拉第电流效率可降低,在使用双室电解池的方法中,这不是优选的实施方案。

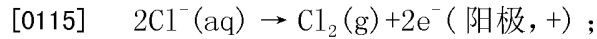
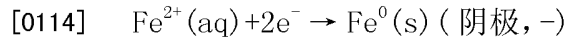
[0110] 在本发明方法的另一具体实施方案中,如图 2 通常所示,富铁金属氯化物溶液的确切钒含量通过常规方法测定,将化学计量的氯酸钾(KClO<sub>3</sub>) 引入以将所有钒氧化成钒(V)(未显示)。然后加入相应量的氯化铁(III) 并用碱性试剂如氧化镁或铵氧化物、氢氧化物或其混合物将溶液的 pH 调整至约 0.5-3。这使钒(V) 和铬(VI) 一起沉淀,通过与氢氧化铁(Fe(OH)<sub>3</sub>) 共沉淀而带出。然后将凝胶状富钒沉淀物通过倾注、离心或过滤的已知技术从浆料中取出。然后将这样得到的富钒沉淀物,例如滤饼形式,溶于最少量的浓氢氧化钠溶液中并用痕量氧化剂氧化。将残余铁和铬氢氧化物抛弃,通过加入氢氧化铵(NH<sub>4</sub>OH) 和 / 或氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl) 将钒作为偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 选择性沉淀并回收。

[0111] 将来自钒分离步骤的透明滤液或上清液 pH 调整为 pH 2 以下,优选约 0.6-1.8,因此以贫钒且 pH 调整的富铁金属氯化物溶液形式备用于电解(未显示)。

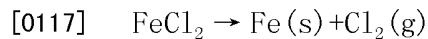
[0112] 仍参考图 2,电解在于使贫钒且 pH 调整的富铁金属氯化物溶液在电解池的阴极室

内循环。富铁金属氯化物溶液因此充当阴极电解液。类似于图 1, 电解池由通过阴离子交换膜分开的电池组成 (如图 5 所示)。阴极室具有由钛金属或钛合金 (通常为 ASTM 等级 7) 构成的阴极。阳极室具有用于析出氯气的尺寸稳定性阳极 (DSA<sup>TM</sup>-Cl<sub>2</sub>)。在回路中循环的阳极电解液由约 20 重量% 盐酸和约 17 重量% 氯化镁的混合物与约 10,000ppm 三价铁 (Fe<sup>3+</sup>) 作为缓蚀剂构成。

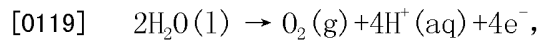
[0113] 在电解期间, 纯铁金属在阴极沉积, 同时氯化物阴离子根据以下电化学反应通过可透性阴离子交换膜迁移至阳极室并作为氯气在阳极表面上排出:



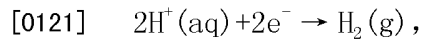
[0116] 因此, 总反应为:



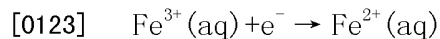
[0118] 同样还可发生副反应, 例如氧气在阳极析出:



[0120] 氢气在阴极析出:



[0122] 伴随痕量三价铁阳离子的还原:



[0124] 也在阴极侧通过将阴极电解液的 pH 保持在约 2 的 pH 以下以及通过使用具有高氢超电势的阴极材料而使这些不想要的副反应最小化。适用于本发明方法中的阴极材料在给定电解条件下具有比铁更高的氢超电势 (绝对值)。优选, 阴极电解液的 pH 保持为约 0.6-1.8, 更优选约 0.6-1.5, 仍更优选约 0.6-1.1, 最优选约 0.9-1.1。另外, 在阴极室上使用氮气惰性气氛可有助于防止亚铁阳离子氧化。

[0125] 在阳极侧, 尺寸稳定性阳极用于氯气析出可阻止氧气析出, 由此确保制备高纯度氯气。

[0126] 在图 2 的实施方案中, 电解通常在约 40°C -110°C 下在恒电流控制下进行。总电流密度为约 200-2000A/m<sup>2</sup>, 其中电池电压为约 1.9-3.5V/ 电池。在此具体实施方案中, 法拉第电流效率通常大于约 90%, 比能耗通常为约 2-3.7kWh/kg 铁和约 1.6-3kWh/kg 氯气。

[0127] 在此实施方案中, 通过抽取回收析出的湿氯气, 通过使它通过石墨换热器冷却并通过使它通过除雾器和几个浓硫酸喷雾塔 (涤气) 而干燥。最后将干且冷的氯气压缩并液化, 因此以备运输或现场储存以备将来使用。

[0128] 将纯铁金属的厚电沉积板从钛阴极上机械剥离。

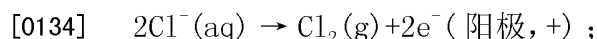
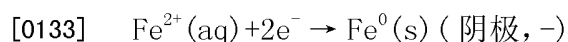
[0129] 将浓硫酸加入离开电解池的废无铁电解液或贫铁溶液中以将钙作为不可溶的硫酸钙二水合物 (CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) 除去并带走任选痕量放射性, 大多数作为硫酸镭。

[0130] 然后将残余废富含镁和铝的盐水高温水解以得到备用于难熔物或支撑剂制造中的难熔尖晶石珠、球或颗粒, 同时回收共沸盐酸。

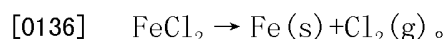
[0131] 在本发明方法的另一具体实施方案中, 如图 3 所示, 无任何预先处理 (如 pH 调整) 地将富铁金属氯化物溶液送入电化学装置。用于此方法中的电解池设计 (如图 6 所示) 具有三个室: (i) 具有钛板阴极的阴极室, (ii) 用于析出氯气的包含尺寸稳定性阳极的阳极室, 和 (iii) 通过阳离子交换膜与阴极室分开且通过阴离子交换膜与阳极室分开

的中心室。在阴极室内循环的阴极电解液为氯化亚铁（约 350g/L  $\text{FeCl}_2$ ）与氯化镁（约 220g/L  $\text{MgCl}_2$ ）的饱和溶液，同时阳极电解液由约 20 重量% 盐酸和约 17 重量% 氯化镁与约 10,000ppm 三价铁（ $\text{Fe}^{3+}$ ）作为缓蚀剂构成。将阴极电解液的 pH 调整为 pH 2 以下，优选约 0.6-1.8，更优选约 0.6-1.5，仍更优选约 0.6-1.1，最优选约 0.9-1.1。使富铁金属氯化物溶液连续通过中心室。

[0132] 在电解期间（图 6），富铁金属氯化物溶液的亚铁阳离子迁移通过阳离子交换膜并在钛阴极上还原成纯铁金属，同时氯化物阴离子通过阴离子交换膜迁移至尺寸稳定性阳极，在那里氧化，由此产生析出的氯气。涉及的电化学反应如下：



[0135] 因此，总反应为：



[0137] 电解在约 40-110°C 下在恒电流控制下进行，其中总电流密度为约 200-2000A/m<sup>2</sup>，电池电压为约 1.9-3.5V/ 电池。在此实施方案中，法拉第电流效率通常大于约 90%。

[0138] 在此实施方案中，可通过抽取回收析出的纯且湿的氯气，通过使它通过石墨换热器冷却并通过使它通过除雾器和几个浓硫酸喷雾塔而干燥。最后可将干且冷的氯气压缩，然后液化，因此以备运输或现场储存以备将来使用。

[0139] 将电沉积的纯铁金属厚板从钛阴极上机械剥离。

[0140] 将过氧化氢（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）加入离开中心室的贫铁溶液中以将所有痕量钒（IV 和 V）氧化成钒（V）。然后加入氧化镁（ $\text{MgO}$ ）将 pH 调整至约 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。将沉淀物通过倾析、过滤或离心取出，干燥并煅烧以得到五氧化二钒（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）薄片（未显示）。

[0141] 然后将硫酸加入所得无铁和钒盐水中以除去作为不可溶硫酸钙二水合物的钙并带走痕量放射性，大多数作为硫酸镭。然后将废富含镁和铝的盐水高温水解以得到备用于难熔物或支撑剂制造中的难熔尖晶石珠、球或颗粒，同时回收共沸盐酸。

[0142] 应当注意当使用三室电解池时，在电解之前可或可不调整富铁金属氯化物溶液的 pH。这种调整可例如用于影响如上钒沉淀以及铁沉积，尽管在这里它不是优选的实施方案。

[0143] 在本发明方法的另一具体实施方案中，通常如图 4 所示，作为贫铁溶液离开双室电解池的阴极电解液例如再循环至氯化器粉尘（或其他原料）溶解的罐中。为清楚地说明，假定氯化器粉尘不含钒。然而，如果需要的话它可包括如先前所示的钒分离系统。

[0144] 贫铁溶液的再循环导致：(1) 经过几次通入电解池，总铁沉积 / 回收提高和 (2) 未电解氯化物，特别是非铁金属氯化物杂质在待电解富铁金属氯化物溶液中形成，发现其有助于改善铁沉积法拉第电流效率。

[0145] 在此实施方案中，有利的是再循环率足够高以使铁沉积电流效率最大，并足够低以避免结晶形成。换句话说，在具体实施方案中，最佳的再循环率可定义为不形成不想要新固相在阴极电解液中（例如但不限于  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{FeCl}_2$ ）任何沉淀或结晶的最高再循环率。由于沉淀发生时的临界氯化物浓度取决于阴极电解液的金属氯化物含量（即金属性质和氯化物浓度），除别的元素外，最佳再循环率的值取决于原料组成。最佳再循环率的值还取决于对于给定的进入电解池的  $\text{FeCl}_2$  浓度，所需的总体和单程氯化铁转化率。在任何情况下，

对于给定原料组成,最佳再循环率可使用例行物料衡算测定并实验验证。

[0146] 再循环率可以以几种不同方式表述。为了简单清楚和非限定性方式,这里再循环率表述为再循环流速,即再循环至上游储槽中的贫铁溶液的流速,与(1)再循环流速和(2)排出流速之和之间的质量比。排出对应于方法中溶液的取出或非再循环部分。再循环率可为0(不再循环)-100%,即完全再循环(不排出)。例如,当原料中的杂质浓度非常低时,可使用完全再循环。

[0147] 通常,再循环率可确立为约60%以上,优选约80%以上,更优选约90%或约95%以上。作为非限定性实例,考虑到满足表1组成的氯化器粉尘原料,对于所需约30%的单程转化率,约90%总转化率和约20%进入电解池的 $\text{FeCl}_2$ 浓度,再循环率可为约95-98%,例如约96-97%。

[0148] 在此具体实施方案中,将富铁金属氯化物溶液的pH定期调整(例如使用碱如 $\text{MgO}$ 或 $\text{CaO}$ 或酸如 $\text{HCl}$ )至有利地足够低以避免不想要的金属氢氧化物形成且足够高以使阴极侧氢气析出最小的值。在给定工业方法中最佳pH例如取决于氯化器粉尘或废酸组成,其根据本发明铁和氯气回收方法上游所用方法和所选择的再循环率变化。在进行本发明方法之前实验性例行评估给定原料的这种最佳pH。

[0149] 作为非限定性实例,当富铁金属氯化物溶液含 $\text{AlCl}_3$ 作为主要非铁金属氯化物时,可将阴极电解液的pH定期调整至在约-1至约2,优选约-1至约-0.1,更优选约-0.6至约-0.3之间的预定pH。

[0150] 作为另一非限定性实例,当富铁金属氯化物溶液含 $\text{MgCl}_2$ 作为主要非铁金属氯化物时,可将阴极电解液的pH定期调整至为约0.3-1.8,优选约0.6-1.5,更优选约0.6-1.1,最优选约0.9-1.1的预定pH。

[0151] 仍参考图4,电解段在于使pH调整的富铁金属氯化物溶液在双室电解池的阴极室内循环(如图5所示)。富铁金属氯化物溶液因此充当阴极电解液。如先前所示,电解池的阴极室包含由钛或钛合金(通常为ASTM等级7)构成的阴极,同时阳极室具有用于析出氯气的尺寸稳定性阳极(DSA<sup>TM</sup>- $\text{Cl}_2$ )。在阳极室内的回路中循环的阳极电解液由约20重量%盐酸和约17重量%氯化镁的混合物与约10,000ppm三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )作为缓蚀剂构成。

[0152] 在电解期间,铁金属在阴极沉积。另一方面,根据类似于先前实施方案中所述那些的电化学反应,氯化物阴离子通过可透性阴离子交换膜向阳极室迁移并作为氯气在阳极表面上排出。

[0153] 在阴极侧,通过将阴极电解液的pH保持在约2的pH以下以及通过使用具有高超电势的阴极材料以排出氢气而使氢气析出最小,以防止氢气析出。更具体而言,本发明方法中所用阴极材料在给定电解条件下具有比铁更高的氢超电势(绝对值)。另外,在阴极室上使用氮气惰性气氛可有助于防止亚铁阳离子氧化。

[0154] 在阳极侧,尺寸稳定性阳极用于氯气析出可阻止氧气析出,由此确保制备高纯度氯气。

[0155] 电解通常在约40°C-110°C下在恒电流控制下进行。总电流密度为约200-2000A/ $\text{m}^2$ ,其中电池电压为约1.2-4V/电池。在此具体实施方案中,法拉第电流效率(对于铁沉积)通常大于约90%,平均比能耗为约2.1-6.2kWh/kg铁和约1.1-3.5kWh/kg氯气。

[0156] 如先前所示,通过常规方法回收析出的湿氯气并将纯铁金属的厚电沉积板从钛阴



极上机械剥离。

[0157] 排出溶液可在单程电解池中电解以回收更多的铁和氯气。可将源自排出液的贫铁溶液作为任何贫铁溶液处理,如先前实施方案所示并用生石灰简单中和(见图4)。

[0158] 本发明方法的大量参数可变化,如以下所述。

[0159] 适用于本发明方法中的阴极材料(作为本体或涂覆材料)为对于氢气析出具有高超电势,更具体而言在给定电解条件下具有比铁更高的氢超电势的材料。有利地,阴极材料还允许铁金属沉积物剥离。适合的阴极材料的非限定性实例包括钛(商业或更高纯度)、钛合金(例如钛钪 ASTM 等级 7)、锆(商业或更高纯度)、锆合金、锌(商业或更高纯度)、锌合金、镉(商业或较高纯度)、镉合金、锡(商业或更高纯度)、锡合金、铜(商业或更高纯度)、铜合金、铅(商业或更高纯度)、铅合金、铌(商业或更高纯度)、铌合金、金(商业或更高纯度)、金合金、汞或具有汞的金属汞合金。

[0160] 适用于本发明方法中的阳极材料包括(作为本体或涂覆材料)(1)用于氯气析出的  $[M/M_xO_y-A_zO_t]$  型尺寸稳定的阳极(DSA<sup>TM</sup>-Cl<sub>2</sub>),其由金属基质或涂覆有混合金属氧化物(MMO)作为电催化剂的基底金属M构成,其中M为具有阀作用性能的高熔点金属或合金,例如钛、钛合金、锆、锆合金、钪、钪合金、铌、铌合金、钽、钽合金,其中  $M_xO_y$  为形成保护基底金属的薄且不渗透性层的阀金属的金属氧化物,如 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>,且  $A_zO_t$  为贵金属的电催化金属氧化物,或更通常为铂族金属(PGM)的氧化物,例如 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、PtO<sub>x</sub>,以及有时为金属氧化物,例如 SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) 本体导电陶瓷如:通式 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (n 为 ≥ 3 的整数) 的亚化学计量钛氧化物如 Magneli-Anderson 相,具有尖晶石结构的导电氧化物(AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其中 A = Fe(II)、Mn(II) 或 Ni(II),且 B = Al、Fe(III)、Cr(III)、Co(III));或具有钙钛矿结构的导电氧化物(ABO<sub>3</sub>,其中 A = Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 或 Ni(II),且 B = Ti(IV)),或具有烧绿石结构的导电氧化物 AB<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;或(3) 碳基材料如石墨、不渗透性石墨或玻璃碳。

[0161] 用于本发明方法中的阳极电解液组合物有利地包含盐酸,盐如 MgCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 或其混合物,和 Fe(III) 作为缓蚀剂。例如可溶性阳极电解液组成可在如下范围内变化:约 10-37 重量% 盐酸(优选约 20%);约 1-20 重量% MgCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 或其混合物(优选约 16%)与约 10-12,000 重量 ppm Fe(III) 作为缓蚀剂(优选 8,000-10,000 重量 ppm)。

[0162] 在涉及三室电解池的本发明实施方案中,阴极电解液组成可在以下范围内变化:约 1-450g/L 氯化铁(II)(优选约 335g/L),约 1-350g/L MgCl<sub>2</sub>(优选约 250g/L),约 1-350g/L CaCl<sub>2</sub>(优选约 250g/L) 或约 350g/L MgCl<sub>2</sub> 与 CaCl<sub>2</sub> 的混合物(优选约 250g/L);它还可另外包含 0-约 10g/L 游离 HCl 和 / 或约 1-350g/L AlCl<sub>3</sub>(优选约 250g/L)。在其中 MgCl<sub>2</sub> 为主要非铁金属氯化物的实施方案中,阴极电解液 pH 通常为约 0.6-1.5,优选约 0.6-1.1,更优选约 0.9-1.1。在其中 AlCl<sub>3</sub> 为主要非铁金属氯化物的实施方案中,阴极电解液 pH 通常为约 -1 至 2,优选约 -1 至约 -0.1,更优选约 -0.6 至约 -0.3。

[0163] 反应温度可为约 40-110°C,优选约 80-95°C。最优选操作温度为约 85°C。

[0164] 阳极电解液和阴极电解液的体积流速有利地为约 0.1-100L/min,优选约 0.1-30L/min。最优选在给定电解池中体积流速为约 2L/min。

[0165] 为制备无树枝状体的光滑的铁沉积物,电解期间阴极电流密度有利地为约

50-1000A/m<sup>2</sup>。在这种情况下优选阴极电流密度约 500A/m<sup>2</sup>。

[0166] 为制备铁粉,电解期间阴极电流密度有利地为约 3000-5000A/m<sup>2</sup>。在这种情况下优选阴极电流密度约 4000A/m<sup>2</sup>。

[0167] 用于本发明方法中的分离器可为钝态的,例如常规隔膜分离器,或活性的,例如离子交换膜。优选所用分离器为离子交换膜。用于本发明方法中的阴离子交换膜和阳离子交换膜为常规薄膜。适合的阴离子交换膜的非限定性实例呈现于以下实施例中(图 14)。

[0168] 电极间间隙也可变化,对电阻电压降具有熟知的影响。它有利地为约 6mm。

[0169] 在其中(部分)贫铁溶液再循环的实施方案中,可再循环到稀释氯化器粉尘或其他原料的罐中或直接再循环到进行 pH 调整的罐中进行。

[0170] 应当理解可在任何阶段将排出溶液从系统中取出。它可例如构成部分贫铁溶液。

[0171] 在使用三室电解池的实施方案中,也可进行贫铁溶液再循环。如先前所示,然后使富铁金属氯化物溶液通过中心室。

[0172] 还应当理解其金属部分不易作为铁电沉积(例如 Al 或 Mg)的金属氯化物再循环允许得到基本纯的铁。如果包括铁的合金为想要的,则铁和其他金属,例如但不限于 Zn 和 / 或 Ni 的沉积为可能的。

[0173] 以下通过如下非限定性实施例更详细地说明本发明。

#### [0174] 实施例 1

[0175] 制备富铁金属氯化物溶液并分离未反应的固体。一批 10kg 无水氯化器粉尘,精选的富含氧化钛的炉渣(UGS)的加碳氯化副产物由二氧化钛颜料生产商提供。首先将原料与 80℃ 的热酸化水混合,其初始含有 10g/L 游离盐酸(HCl)以沥出所有可溶的金属氯化物。在可溶盐完全溶解以后,将所得温热且浓密的浆料在真空下使用容量各自为 4.5 升的 240mm 内径的大布氏(Buchner)漏斗(CoorsTek)过滤。布氏漏斗安装在连接在真空泵上的 10 升锥形(Erlenmeyer)真空烧瓶(Kimax)顶上。所用过滤介质为无灰滤纸编号 42(Whatman)的盘。为提高产量,同时并行操作 4 个这样的布氏漏斗-锥形瓶装置。

[0176] 将因此得到的滤饼用最少量的热且酸化的去离子水仔细洗涤,通过丙酮脱水,放入不锈钢盘中,然后在 110℃ 下烘箱干燥过夜。从显微镜检查和化学分析看出,残余的不可溶固体主要包含未反应钛炉渣、硅石和硅酸盐、沉淀的二氧化钛细粒和焦炭馏分。干燥以后所得这些固体的化学组成的实例在下表 3 中给出。

[0177] 表 3- 热酸性水沥滤并干燥以后不可溶固体的组成

化学组分	式	百分数
碳	C	54.00
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	21.07
硅石	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
其他金属氧化物	-	4.69
	总计=	100.00

[0179] 在过滤和洗涤完成以后,洗涤水和四个滤液总计 18L,将其收集在聚丙烯制成的 5US- 加仑的圆柱形大桶中。沥滤后此初始溶液中金属氯化物的浓度呈现于表 4 中。由于滤液中氯化铁(II)的浓度(即 83.7g/L)对于在足以得到光滑沉积物的阴极电流密度下进

行电解而言太低,将该溶液通过在热板(Corning)上加热的大锥形烧瓶中蒸发而进一步浓缩。当溶液的体积降低4倍时(4.5L)停止蒸发。在该阶段,当在80°C取样时,对于氯化铁(II),金属氯化物的浓度极大提高并达到335g/L(见表4,浓缩溶液)。因此,为防止氯化亚铁在室温下经冷却而结晶,立即将溶液移至通过循环加热浴(Lauda GmbH)提供的热水而加热的10L夹套玻璃反应器(Kimble-Contes)中。溶液的温度总是保持在80°C。还将溶液通过加入微量浓盐酸而酸化以保持游离酸的浓度为10g/L左右。事实上,在pH低于0.5时,亚铁( $\text{Fe}^{2+}$ )空气氧化成三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )缓慢下来。此外,由于相同的防止氧化的目的,也将氮气毯保持在溶液以上,且小cm尺寸的聚丙烯球漂浮在溶液上,有助于防止蒸发导致的重要水损失。然后制备溶液并储存以备随后的步骤。

[0180] 表4- 富铁溶液中金属氯化物的浓度(以g/L表示)

[0181]

金属氯化物	式	沥滤以后的 初始溶液 (实施例1)	通过蒸发浓 缩的溶液 (实施例1)	在V沉淀和pH 调整以后 (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
氯氧化钒(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	$\text{HCl}$	10	10	0.00
25°C下的密度	$\text{kg/m}^3$	1171	1259	1360
	pH=	0.4	0.5	0.9
(*)在提高pH之前加入一些铁粉以转化残余的痕量铁(III)阳离子。				

[0182] 实施例2

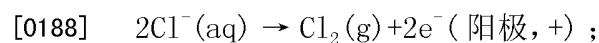
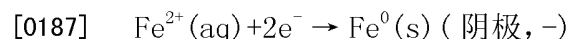
[0183] 实施例2a- 在pH 1.1)下电解初始浓富铁金属氯化物溶液

[0184] 通过加入微量氧化镁将先来自实施例1的富铁金属氯化物浓溶液简单地调整为pH 1.1,然后在电解池的阴极室内循环。电解池由来自Electrocell AB(瑞典)的压滤器设计模型MP电池组成,其具有由Excellion<sup>®</sup> I-200(SnowPure LLC)制成的阴离子交换膜分开的两个室。几何电极和薄膜表面积为 $100\text{cm}^2$ 且各个电极与分离器之间的间距为6mm。

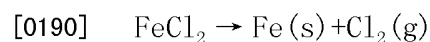
[0185] 阴极室包含Titanium Industries提供的由钛钯合金(ASTM等级7;Ti-0.15Pd)制成的阴极板。在电解之前,通过将阴极浸入氢氟酸-硝酸混合物(70体积%浓度 $\text{HNO}_3$ ,20体积%浓度HF和10体积% $\text{H}_2\text{O}$ )中,然后用去离子水将它彻底洗涤直至没有留下痕量酸而将阴极化学酸洗。

[0186] 阳极室装配有由Magnetot BV(荷兰)提供的尺寸稳定的阳极(DSA<sup>™</sup>-Cl<sub>2</sub>),其由充当电催化剂以促进氯气析出的涂覆有高负荷二氧化钌( $\text{RuO}_2$ )的钛钯合金基质板(Ti-0.5Pd/ $\text{RuO}_2$ )制成。回路中再循环的阳极电解液由20重量%盐酸与17重量%氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )和10,000ppm三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )作为缓蚀剂的水溶液组成,其中余量为去离子水。电解在 $500\text{A/m}^2$ 的总电流密度下恒电流进行。操作温度为80°C,阴极电解液和阳极电解液的体

积流速均为 1L/min。在该电流密度下,测量的总电池电压为 2.528V。在电解期间,纯铁金属在阴极沉积。另一方面,根据以下电化学反应,氯化物阴离子通过可透性阴离子交换膜向阳极室迁移并在阳极表面作为氯气排出:

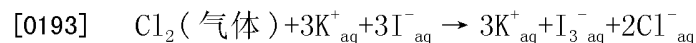


[0189] 总电化学反应为:

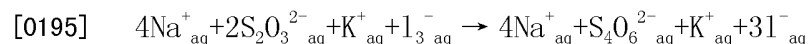


[0191] 在连续电解 2 小时以后,关闭电源并打开电解池。通过机械方法容易地将电沉积的粗糙且变黑的薄板从钛阴极上剥离。测得厚度为约 0.126mm 且其质量仅为 8.30g。在扫描电子显微镜 (SEM) 下仔细检查以后,发现它事实上为具有纯五氧化二钒晶体的小嵌入粒子的铁金属电沉积物(见图 7 和 8)。在进行大块样品的最终化学分析以后,发现它由 68 重量%铁和 32 重量%五氧化钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 构成。五氧化二钒的共沉积可能由于这一事实:在阴极表面上,水合氢离子 ( $\text{H}^+$ ) 被还原成析出的氢气,且因此此  $\text{H}^+$  局部消耗导致 pH 提高,这得到五氧化二钒粒子沉积,嵌入铁电沉积物中。从这些实验数据看出,评估的法拉第电流效率为 80%且在  $500\text{A}/\text{m}^2$  下比能耗为 3.033kWh/kg 沉积物(铁 + 五氧化二钒)或 4.460kWh/kg 纯铁。

[0192] 通过使用下游具有 Viton 管的蠕动泵 (Masterflex L/S 数字泵) 抽取而回收析出的湿氯气。首先通过使它通过浸入冰浴中的空硼硅酸盐玻璃洗涤瓶而将氯气冷却,然后通过使气体通过几个装有浓硫酸 (98 重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 的烧瓶而除去雾和湿气内容物,最后使干且冷的氯气全部吸收在碘化钾 (KI) 的饱和溶液中,根据以下反应释放碘:



[0194] 在电解完成以后,根据以下反应通过标准化硫代硫酸钠溶液 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ) 滴定测量游离碘:



[0196] 基于滴定测量,氯气中阳极法拉第电流效率确立为 78%。两种电流效率(阳极和阴极)之间的差最可能是由于阴极上一些氢气析出和阳极上一些氧气析出。因此, $500\text{A}/\text{m}^2$  下的阳极比能耗为 2.45kWh/kg 纯氯气(即  $7.652\text{kWh}/\text{m}^3$  (NTP:  $0^\circ\text{C}$ , 101.325kPa))。

[0197] 实施例 2b(在 pH 0.30 下初始浓富铁金属氯化物溶液的电解)

[0198] 作为实施例 2a 的选择,将来自实施例 1 的富铁金属氯化物浓溶液调整为相当低的 pH 0.30,以防止 pH 提高至五氧化二钒在阴极表面沉淀的 pH 以上,但不能太低,以不利于氢气析出。这通过在电解池的阴极室中加入盐酸并循环而进行。电解池与实施例 2a 所述相同,但此时电解在  $1000\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度下恒电流进行。在该电流密度和低 pH 下,测得的电池电压为 2.865V。一小时以后,容易地将明亮且光滑的电沉积物从钛阴极上剥离(见图 9)。它的质量仅为 6.24g。它由 99.88 质量%铁和仅 0.12 重量%五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 构成。从这些实验数据看出,评估的法拉第电流效率为 60%且在  $1000\text{A}/\text{m}^2$  下比能耗为 4.584kWh/kg 铁。

[0199] 通过与实施例 2a 所述相同的方法回收析出的湿氯气。

[0200] **实施例 3**

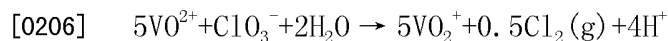
[0201] 从实施例 2a 的铁-钒沉积物中回收铁和钒

[0202] 将金属沉积物在粉碎磨 (Fritsch) 中研磨并在 125mL PTFE 倾斜式消解罐 (Parr Company) 中将所得粉末在 100℃ 下在压力下用氢氧化钠苛性碱液 (NaOH 50 重量%) 处理 2 小时。一经冷却, 就将溶液过滤以回收不可溶的铁金属细粒。然后将过量氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 加入富含钒的液体中以使纯偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 沉淀。稍后在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中将纯偏钒酸铵在瓷舟内在 400℃ 的干空气中煅烧以释放氨 (NH<sub>3</sub>) 和水蒸气 (H<sub>2</sub>O), 由此得到橙红色五氧化二钒粉末。然后将粉末转移至 Inconel 坩埚中并在 700℃ 下在空气中熔融, 将熔体浇铸在冷钢板上。然后在具有硬质金属内衬的双板振动盖研磨机 (Fritsch GmbH) 中使用丙酮作为研磨助剂和冷却剂将所得具有亚金属光泽的固化黑色物质磨碎。因此得到的产物为工业级五氧化二钒粉末。

#### [0203] 实施例 4

[0204] 在电解之前从实施例 1 的富铁金属氯化物溶液中除去钒

[0205] 根据以下反应将化学计量的氯酸钠 (NaClO<sub>3</sub>) 加入实施例 1 中制备的初始溶液中以将所有钒阳离子 (V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>) 氧化成五价钒 (V<sup>5+</sup>) :



[0207] 应当注意氯酸钠的加入也可在溶液浓缩以后进行。

[0208] 然后, 将等量的氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>) 引入溶液中以增强五氧化二钒和氢氧化铁的共沉淀。这种共沉淀用于促进钒完全沉淀。事实上, 如果钒为要沉淀的唯一品种, 沉淀将在溶液中钒浓度低于约 0.02 摩尔 /L 时停止。

[0209] 红褐色水合五氧化二钒 (V) 在约 pH 1.8 下开始沉淀, 同时棕色氢氧化铁 (III) 在约 pH 2.0 下开始沉淀。因此, 当两种都存在时, 它们在 pH 1.8-2.0 下共沉淀。在该情况下, 溶液的 pH 通过谨慎加入沸化的氧化镁 (Mg(OH)<sub>2</sub>) 浆料而上升直至 pH 达到 2.0, 但决不能高于 2.0, 以避免黑色混合氢氧化亚正铁沉淀。在该 pH 下, 水合五氧化二钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O) 和氢氧化铁 (III) 完全共沉淀以胶凝状红褐色沉淀物的形式出现。通过使用实施例 1 所述类似装置过滤而将共沉淀物分离。

[0210] 然后将所得滤液再次酸化以将 pH 调整至接近 0.5, 并储存在夹套反应器中直至下一个电解步骤。

[0211] 将红褐色胶凝状滤饼从滤纸上取出并在温热氢氧化钠苛性碱液 (NaOH 50 重量%) 中消解。一旦冷却, 就将溶液和泥渣倒入 250mL 离心聚丙烯瓶中并用强力台式 (benchtop) 离心 (来自 Thermo Electron 的 CL4) 以 10,000 转 / 分离心。在底部分离出主要由氢氧化铁 (Fe(OH)<sub>3</sub>) 组成的不可溶且密集的胶凝状残余物, 用热碱性水 (pH 10) 仔细洗涤, 再次离心, 然后抛弃。然后将过量氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 加入富含钒的上清液中以使纯偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 沉淀。稍后在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中将纯偏钒酸铵在瓷舟内在 400℃ 的干空气中煅烧以释放氨 (NH<sub>3</sub>) 和水蒸气 (H<sub>2</sub>O), 由此得到橙红色五氧化二钒粉末。然后将粉末转移至 Inconel 坩埚中, 在 700℃ 下在空气中熔融, 将熔体浇铸在冷钢板上。然后在具有硬质金属内衬的双板振动盖研磨机 (Fritsch GmbH) 中使用丙酮作为研磨助剂和冷却剂将所得具有亚金属光泽的固化黑色物质磨碎。因此得到的产物为含一些铬、铁和锰作为主要杂质的工业级五氧化二钒粉末。

#### [0212] 实施例 5

[0213] 来自实施例 4 的无钒富铁溶液的电解

[0214] 通过加入微量氧化镁将在实施例 4 期间从中除去钒的富铁金属氯化物溶液调整为 pH 0.9 并在电解池的阴极室内循环。电解之前它的组成呈现于表 4, 最后栏中。电解池与实施例 2a 和 2b 所述相同。电解也在  $200\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度下恒电流进行。操作温度为  $85^\circ\text{C}$ , 阴极电解液和阳极电解液的体积流速均为  $1\text{L}/\text{min}$ 。在该电流密度下, 测量的电池电压为  $1.85\text{V}$ 。在连续电解 5 小时以后, 关闭电源并打开电解池。通过机械方法容易地将电沉积的铁金属薄板从钛阴极上剥离。厚度为约  $0.126\text{mm}$  且其质量为  $10.20\text{g}$  (见图 10)。它为具有一些蚀损斑的光滑且软的材料, 所述蚀损斑可能是由于附着的氢气泡。从这些实验数据看出, 评估的法拉第电流效率为  $97.9\%$  且在  $200\text{A}/\text{m}^2$  下比能耗仅为  $1.87\text{kWh}/\text{kg}$  铁。铁的纯度为  $99.99$  重量% Fe, 不具有痕量其他金属元素。

#### [0215] 实施例 6

[0216] 用三室电解池电解富铁金属氯化物溶液

[0217] 通过加入微量氧化镁将来自实施例 1 的富铁金属氯化物浓溶液简单地调整为 pH 1.1, 然后在电解池的中心室内循环。电解池由来自 ElectrocellAB (瑞典) 的压滤器设计模型 MP 电池组成, 其具有由 SnowPure LLC 制造的阴离子交换膜 (**Excellion**<sup>®</sup> I-200) 和阳离子交换膜 (**Excellion**<sup>®</sup> I-100) 分开的三个室。几何电极和薄膜表面积为  $100\text{cm}^2$  且各个电极与分离器之间的间距为  $6\text{mm}$ , 各个薄膜之间也为  $6\text{mm}$ 。

[0218] 阴极室包含 Titanium Industries 提供的由钛钯合金 (ASTM 等级 7; Ti-0.15Pd) 制成的阴极板。在电解之前, 通过将阴极浸入氢氟酸-硝酸混合物 (70 体积%浓度  $\text{HNO}_3$ , 20 体积%浓度 HF 和 10 体积%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 中, 然后用去离子水将它彻底洗涤直至没有留下痕量酸而将阴极化学酸洗。

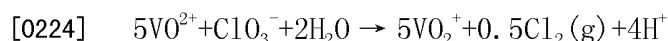
[0219] 阳极室装配有由 Magneto BV (荷兰) 提供的尺寸稳定的阳极 (DSA<sup>™</sup>), 其由充当电催化剂以促进氯气析出的涂覆有高负荷二氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 的钛钯合金基质板 (Ti-0.5Pd/ $\text{RuO}_2$ ) 制成。

[0220] 阴极室内回路中循环的阴极电解液为调整为 pH 1.1 的  $350\text{g}/\text{L}$  氯化铁 (II) 和  $300\text{g}/\text{L}$  氯化镁 (II) 的水溶液, 而阳极室内回路中循环的阳极电解液由 20 重量% 盐酸与 17 重量% 氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ) 和  $10,000\text{ppm}$  三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 作为缓蚀剂的水溶液组成, 其中余量为去离子水。

[0221] 电解在  $500\text{A}/\text{m}^2$  的电流密度下恒电流进行。操作温度为  $80^\circ\text{C}$ , 阴极电解液、阳极电解液和初始溶液的体积流速均为  $1\text{L}/\text{min}$ 。在该电流密度下, 测量的总电池电压为  $3.502\text{V}$ 。在电解期间, 富铁金属氯化物溶液的亚铁阳离子通过 **Excellion**<sup>®</sup> I-100 阳离子交换膜, 纯铁金属在阴极沉积。另一方面, 氯化物阴离子通过可透性阴离子交换膜向阳极室迁移并在阳极表面作为氯气排出。

[0222] 在连续电解 2 小时以后, 关闭电源并打开电解池。通过机械方法容易地将明亮的铁金属沉积物板从钛阴极上剥离。测得厚度为约  $0.126\text{mm}$  且其质量为  $10.04\text{g}$  (见图 11)。从这些实验数据看出, 评估的法拉第电流效率为  $96.4\%$  且在  $500\text{A}/\text{m}^2$  下比能耗为  $3.485\text{kWh}/\text{kg}$  铁。通过实施例 2a 已述的方法回收氯气。

[0223] 还如下通过标准方法从离开中心室的贫铁溶液中回收钒。根据以下反应将化学计量的氯酸钠 ( $\text{NaClO}_3$ ) 加入贫铁溶液中以将所有钒阳离子 ( $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ ) 氧化成五价钒 ( $\text{V}^{5+}$ ):



[0225] 然后溶液的 pH 通过谨慎加入沸化的氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 浆料而上升直至 pH 达到 2.0, 但决不能高于 2.0, 以避免黑色混合氢氧化亚正铁沉淀。在该 pH 下, 水合五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ) 的完全沉淀以胶凝状红褐色沉淀物的形式出现。由于此时钒为要沉淀的唯一品种, 沉淀将在溶液中钒浓度低于约 0.02 摩尔 / 升时停止。溶液的再浓缩使得回收更多的钒。

[0226] 将红褐色沉淀物通过使用类似于实施例 4 所述装置过滤而分离。将红褐色胶凝状滤饼从滤纸上取出并在烘箱中干燥, 然后在箱式炉 (Fisher Isotemp) 中在瓷舟内在  $400^\circ\text{C}$  的干空气中煅烧以释放水蒸气 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 由此得到橙红色五氧化二钒粉末。然后将粉末转移至 Inconel 坩埚中, 在  $700^\circ\text{C}$  下在空气中熔融, 并将熔体浇铸在冷钢板上。然后在具有硬质金属内衬的双板振动盖研磨机 (Fritsch GmbH) 中使用丙酮作为研磨助剂和冷却剂将所得具有亚金属光泽的固化黑色物质磨碎。因此得到的产物为含一些铬、铁和锰作为主要杂质的工业级五氧化二钒粉末。

[0227] 实施例 2a、2b、5 和 6 中所进行的电解实验的一些结果和特征汇总于下表 5 中。

[0228]

实验	25℃下 阴极电 解液的 pH	阴极电 解液温 度(℃)	电解池 设计	阴极 电流 密度 (A/m <sup>2</sup> )	电池 电压 (U <sub>电</sub> /V)	法拉第电流效率	铁金属沉积物特 征	铁比能 耗 (kWh/kg)	氯气比能 耗 (kWh/m <sup>3</sup> )
实施例 2a: 在蒸发(实施例 1)和 pH 调整以后得到的 富铁金属氯化物溶液	1.07	80	具有阴离子交 换膜的双室(图 3)	500	2.528	80.0(Fe+V 氧化 物)(铁仅 54%) 78.0(Cl <sub>2</sub> )	变黑的 68 重量%Fe 和 32 重量%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.033(**)	7.652
实施例 2b: (同上)	0.30	80	具有阴离子交 换膜的双室(图 3)	1000	2.865	60.0(Fe) 58.0(Cl <sub>2</sub> )	光滑且明亮 99.88 重量%Fe 0.12 重量% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.584	11.663
实施例 6: (同上)	1.10	80	具有阴离子和 阳离子交换膜 的三室(图 4)	500	3.50	96.4(Fe) 95.0(Cl <sub>2</sub> )	99.99 重量%Fe 光滑且柔软	3485	8.698
实施例 5: 来自实施例 4 的富铁 无机溶液	0.90	85	具有阴离子交 换膜的双室(图 3)	200	1.85	97.9(Fe) 95.0(Cl <sub>2</sub> )	99.99 重量%Fe 光滑, 柔软	1.814	4.600

[0229] 实施例 7

[0230] 电解通过其再循环而浓缩的富铁金属氯化物溶液



[0231] 在此实施例中,浸入双室电解池中的富铁金属氯化物溶液的理论组成在循环情况下通过基于具有满足表 1 范围的组成的原料物料衡算而确定。更具体而言,此实施例中用氯化器粉尘包含 92.0 重量%  $\text{FeCl}_2$ 、4.8 重量%  $\text{AlCl}_3$ 、2.0 重量%  $\text{MgCl}_2$  和 1.2 重量%  $\text{MnCl}_2$ 。就在如图 4 所述方法中约 30% 的目标单程转化率、约 90% 的目标总铁转化率和约 20% 进入电解池的  $\text{FeCl}_2$  浓度而言,用此原料,物料衡算显示 96.7% 的再循环率(表示为再循环流速,即要循环至上游储槽的贫铁溶液的流速,与(1)再循环流速和(2)排出流速之和之间的质量比)和如下富铁金属氯化物溶液组成:

[0232] 10-20 重量%  $\text{FeCl}_2$

[0233] 10-12 重量%  $\text{AlCl}_3$

[0234] 4.5-5 重量%  $\text{MgCl}_2$

[0235] 2.5-3 重量%  $\text{MnCl}_2$

[0236] 通过将金属氯化物溶于去离子水中而制备分别包含 10、15 和 20 重量%  $\text{FeCl}_2$  且满足以上关于其他氯化物组成范围的三种合成溶液。每种情况下去离子水的 pH 起初为 4.7,在金属氯化物溶解以后降至约 -0.6 至 -0.3 之间的值。

[0237] 将上述组合物各自在 500 和 1500A/m<sup>2</sup> 下恒电流电解。所用电解池与实施例 2a 所述相同。操作温度为 80℃,阴极电解液(富铁金属氯化物溶液)和阳极电解液的体积流速均为 1.5L/min。对于 500 和 1500A/m<sup>2</sup>,测量的电池电压分别为 2.6 和 3.9V。对于测试的各溶液,在对于 500A/m<sup>2</sup> 试验连续电解 2 小时,对于 1500A/m<sup>2</sup> 试验连续电解 1 小时以后,将电源关闭。然后将电解池打开并在称重之前将电沉积的铁从阴极上剥离。作为亚铁浓度函数的所得法拉第电流效率显示于图 12 中。在 500A/m<sup>2</sup> 和 1500A/m<sup>2</sup> 下的比能耗分别为 2.65-2.83kWh/kg 铁和 4.13-4.29kWh/kg 铁。

[0238] 将此实施例中所得铁法拉第电流效率与使用如表 4 给定组成的富铁金属氯化物溶液的前述实施例中得到的那些对比。

[0239] 在此实施例中,当制备每个测试溶液时注意到没有氯化物结晶,这表明甚至就测试原料而言,物料衡算中得到的相当高的再循环率将为工业上可接受的。

[0240] 另外,在所用两种电流密度下关于法拉第电流效率得到的良好结果表明就测试原料而言,此实施例中测试溶液的 pH 也将有利地适用于工业方法。

[0241] 实施例 8

[0242] 从贫铁电解液中除去钙

[0243] 在每个实施例 2a、2b、5 和 6 以后,将浓硫酸加入离开电解池的贫铁且可能贫钒的溶液中以除去作为沉淀的不可溶硫酸钙二水合物( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )的钙。通过过滤除去沉淀物。仅含镁和/或铝氯化物的清澈溶液备用于高温水解。

[0244] 实施例 9

[0245] 用于进行实施例 2a、2b、5、6 和 7 中电解的阴极材料的选择

[0246] 阴极材料的选择用与实施例 2a 中所用相同的电解池和装置进行,但是合成的阴极电解液在回路中循环并由调整至 pH 1.1 的 350g/L 氯化铁(II)和 300g/L 氯化镁(II)的水溶液构成,同时回路中循环的阳极电解液由 20 重量% 盐酸与 17 重量% 氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )和 10,000ppm 三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )作为缓蚀剂的水溶液组成,其中余量为去离子水。电解在 2 小时内在 80℃ 下恒电流进行。记录各个阴极材料的极化曲线,即电池电压对电流密度的曲线。

测试的材料为来自 Titanium Industries 的钛钯合金 ASTM 等级 7(Ti-0.15Pd), 来自 Wah Chang 的 **Zircadyne**<sup>®</sup> 702, 奥氏体不锈钢 AISI 等级 316L, 铝等级 6061T6 和纯铜。如所预期, 仅钛和锆允许容易地剥离铁沉积物。极化曲线呈现于图 13 中。

[0247] 实施例 10

[0248] 用于进行实施例 2a、2b、5、6 和 7 中电解的阴离子交换膜的选择

[0249] 阴离子交换膜的选择用与实施例 2a 中所用相同的电解池和装置进行。在阴极室内的回路中循环的合成的阴极电解液由调整至 pH 1.1 的 350g/L 氯化铁 (II) 和 300g/L 氯化镁 (II) 的水溶液构成, 同时阳极室内的回路中循环的阳极电解液由 20 重量% 盐酸与 17 重量% 氯化镁 (MgCl<sub>2</sub>) 和 10,000ppm 三价铁 (Fe<sup>3+</sup>) 作为缓蚀剂的水溶液组成, 其中余量为去离子水。电解在 2 小时内在 80°C 下恒电流进行。记录各个阴离子交换膜的极化曲线, 即电池电压对电流密度的曲线。测试的薄膜为 **Excellion**<sup>®</sup> I-100 (SnowPure LLC)、**Neosepta**<sup>®</sup> AMH、ACM 和 AHA (Tokuyama Co. Ltd. -Eurodia)、**Selemion** (Asahi Glass) 和 **Ultrex**<sup>®</sup> AMI-7001 (Membrane International)。极化曲线呈现于图 14 中。

[0250] 实施例 11

[0251] 用于进行实施例 2a、2b、5、6 和 7 中电解的阳极电解液的选择

[0252] 阳极电解液的选择用与实施例 10 中所用相同的电解池和装置进行, 但是合成的阴极电解液在阴极室内的回路中循环, 其由调整至 pH 1.1 的 350g/L 氯化铁 (II) 和 300g/L 氯化镁 (II) 的水溶液构成, 阳极电解液在阳极室内的回路中循环, 其组成变化如下: (i) 20 重量% MgCl<sub>2</sub>+2 重量% HCl; (ii) 20 重量% MgCl<sub>2</sub>+5 重量% HCl; (iii) 17 重量% MgCl<sub>2</sub>+20 重量% HCl; (iv) 20 重量% HCl, 所有均用 10,000 重量 ppm Fe(III) 作为缓蚀剂。电解在 2 小时期间内在 80°C 下恒电流进行。记录各个阳极电解液组合物的极化曲线, 即电池电压对电流密度的曲线。极化曲线呈现于图 15 中。

[0253] 尽管已在上文中通过其具体实施方案描述了本发明, 但它可被改进, 而不偏离附属权利要求中定义的主体发明的精神和性质。

[0254] 参考资料

[0255] <sup>1</sup>HARRIS 等 - 含钛材料的氯化物和氯化铁脱氯的方法。 - 在 WEISS, A (编辑) (1976)-World Mining and Metals Technology-The Society of Mining Engineers, New York, 第 44 章, 第 693-712 页。

[0256] <sup>2</sup>Gray, D. A. 和 Robinson, M. - 氯气回收方法 - 英国专利 1,407,034; 1975 年 9 月 24 日。

[0257] <sup>3</sup>DUNN, W. E. (Rutile & Zircon Mines Ltd.) - Process for Beneficiating and Titaniferrous Ore and Production of Chlorine and Iron Oxide - 美国专利 3,865,920; 1975 年 2 月 11 日。

[0258] <sup>4</sup>WALSH, R. H. (Columbia Southern Chemical Corp.) - 金属氯化物制造 - 美国专利 2,954,274; 1960 年 9 月 27 日。

[0259] <sup>5</sup>REEVES, J. W. 等 (E. I. Du Pont de Nemours) - 多级氯化铁氧化方法 - 美国专利 3,793,444; 1974 年 2 月 19 日。

[0260] <sup>6</sup>HAACK, D. J. 和 REEVES, J. W. (E. I. Du Pont de Nemours Company) - 由氯化铁制

备氯气和氧化铁的方法 - 美国专利 4, 144, 316 ;1979 年 3 月 13 日。

[0261] <sup>7</sup>REEVES, J. W. ;SYLVESTER, R. W. 和 WELLS, D. F. (E. I. Du Pont de Nemours Company) - 由氯化铁制备氯气和氧化铁的设备 - 美国专利 4, 282, 185 ;1981 年 8 月 04 日。

[0262] <sup>8</sup>HSU, C. K (SCM Chemicals) - 氯化亚铁在流化床反应器中直接氧化成氯气 - 美国专利 4, 994, 255 ;1991 年 2 月 19 日。

[0263] <sup>9</sup>HARTMANN ;A. ;KULLING ;A. 和 THUMM ;H. (Kronos Titan GmbH) - 氯化铁 (ii) 的处理 - 美国专利 4, 060, 584 ;1977 年 11 月 29 日。

[0264] <sup>10</sup>HOOPER, B. N. ;HIRSCH, M. ;ORTH, A. ;BENNETT, B. ;DAVIDSON, J. F. ;CONDUIT, M. ;FALLON, N. 和 DAVIDSON, P. J. (Tioxide Group Ltd.) - 来自氯化粉尘中的氯化铁的处理 - 美国专利 6, 511, 646 ;2003 年 1 月 01 日。

[0265] <sup>11</sup>LEVY, I. S. - 氯化亚铁的电解 - 美国专利 1, 752, 348 ;1930 年 4 月 1 日。

[0266] <sup>12</sup>OGASAWARA, T. ;FUHTA, K. 和 NATSUME, Y. (Osaka Titanium) - 由含氯化铁的水溶液制备铁和氯气的方法 - 日本专利 02-015187 ;1990 年 1 月 18 日。

[0267] <sup>13</sup>CARDARELLI, F. Materials Handbook :Concise Desktop Reference. Springer-Verlag London Limited [ 编辑 ], 2000, 第 323 页。

[0268] <sup>14</sup>GREANEY, M. A. - 石油料流脱金属的方法 (LAW 639) - 美国专利 5, 911, 869 ;1999 年 6 月 15 日。

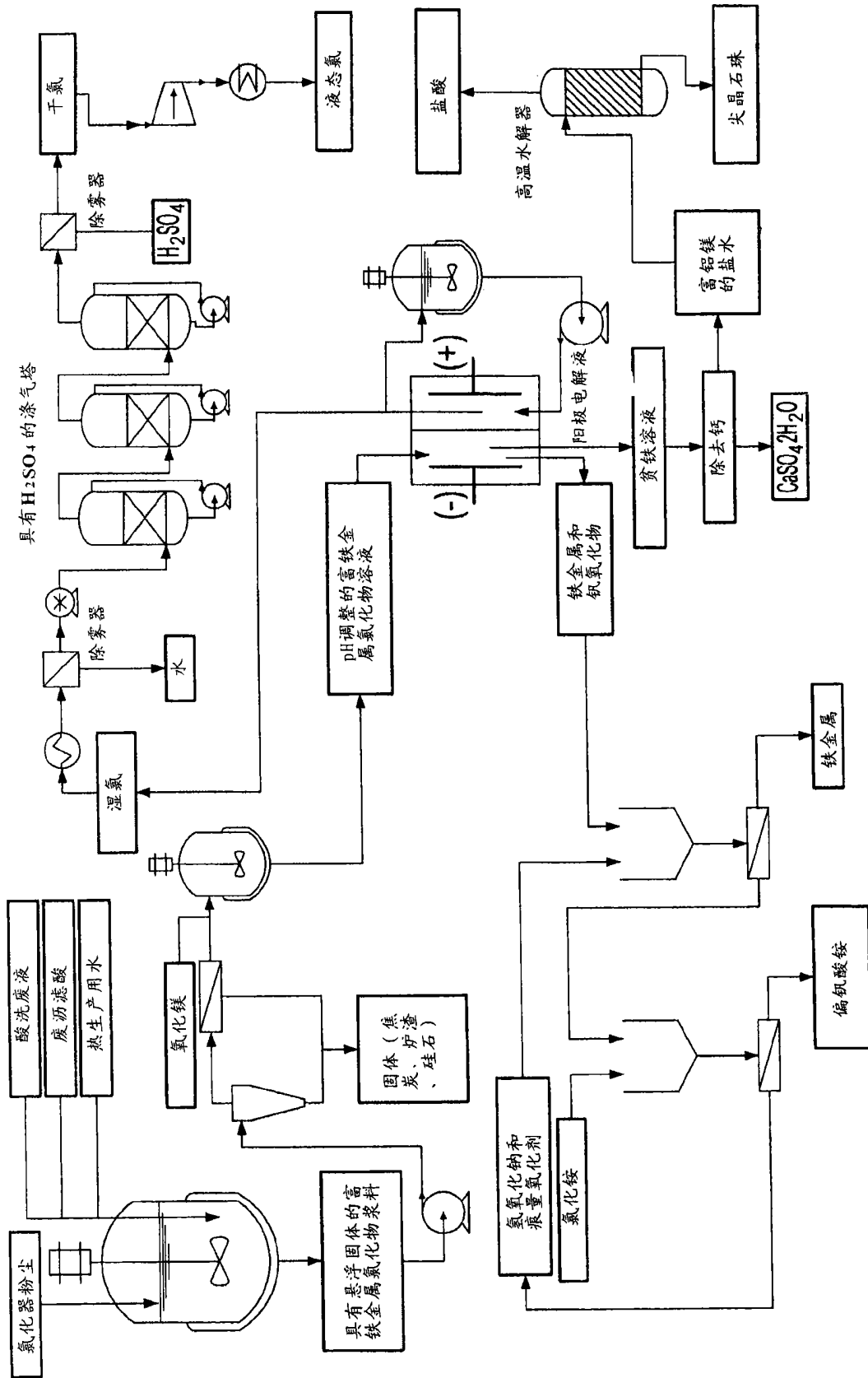


图 1

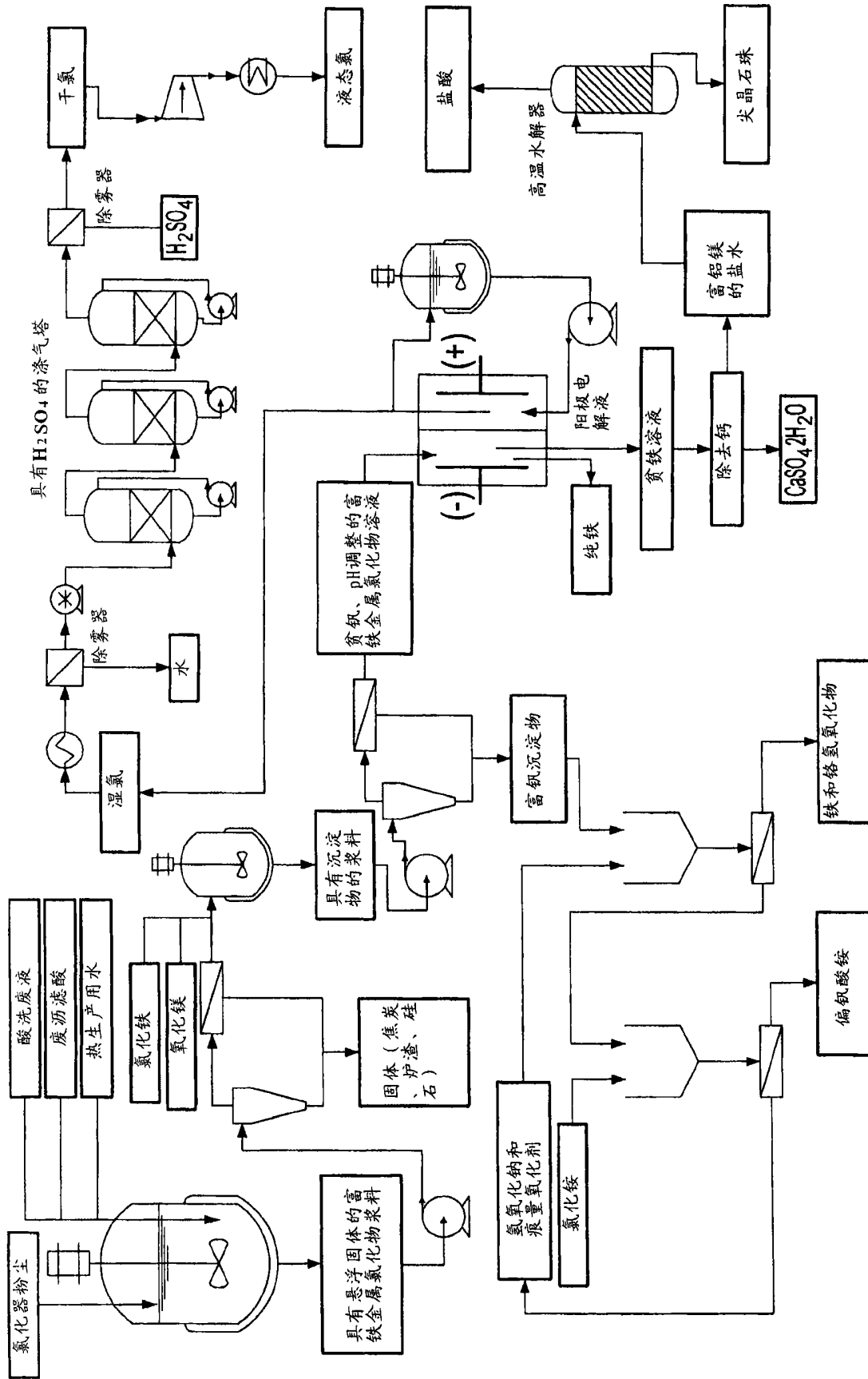


图 2

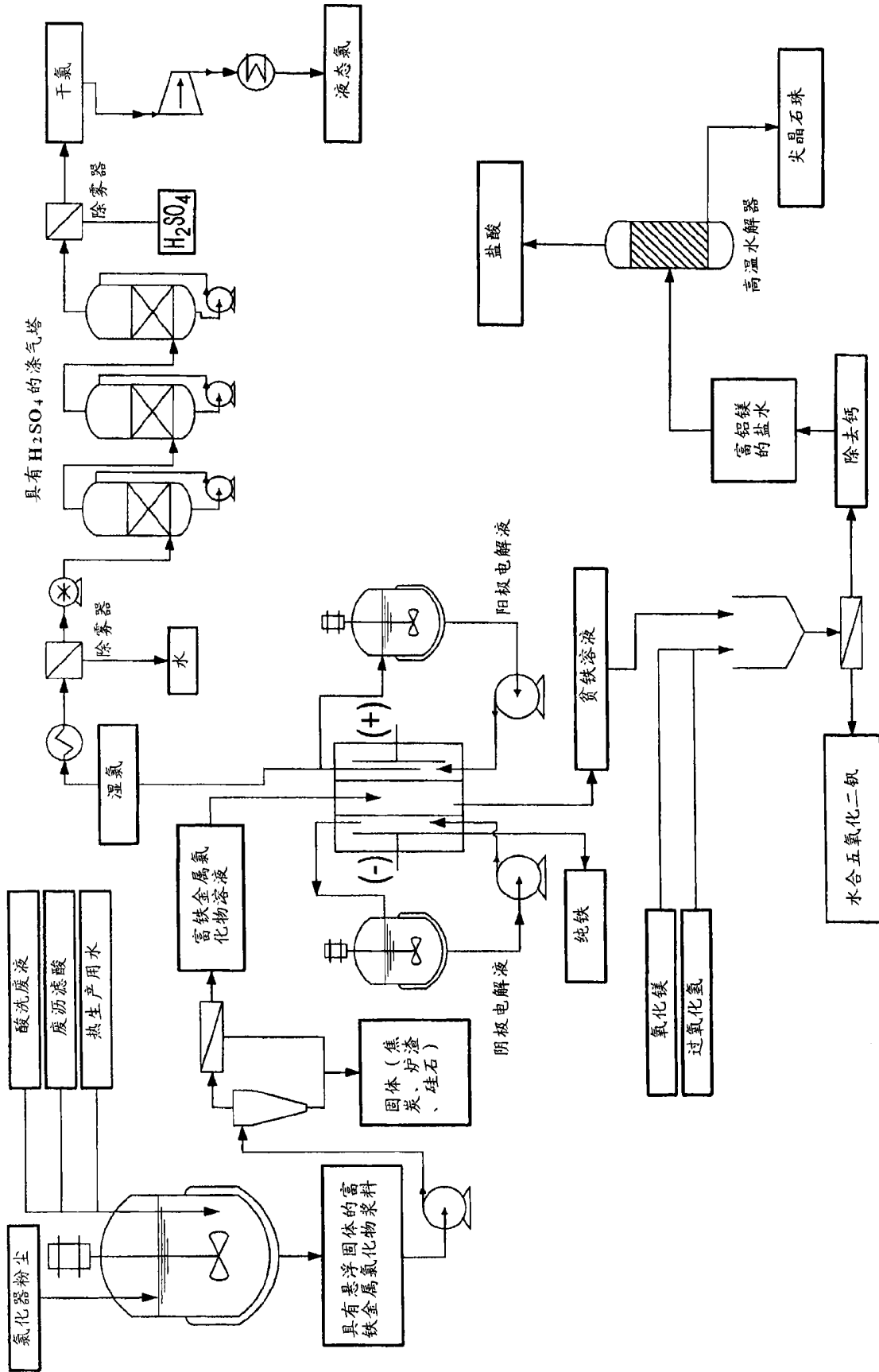


图 3

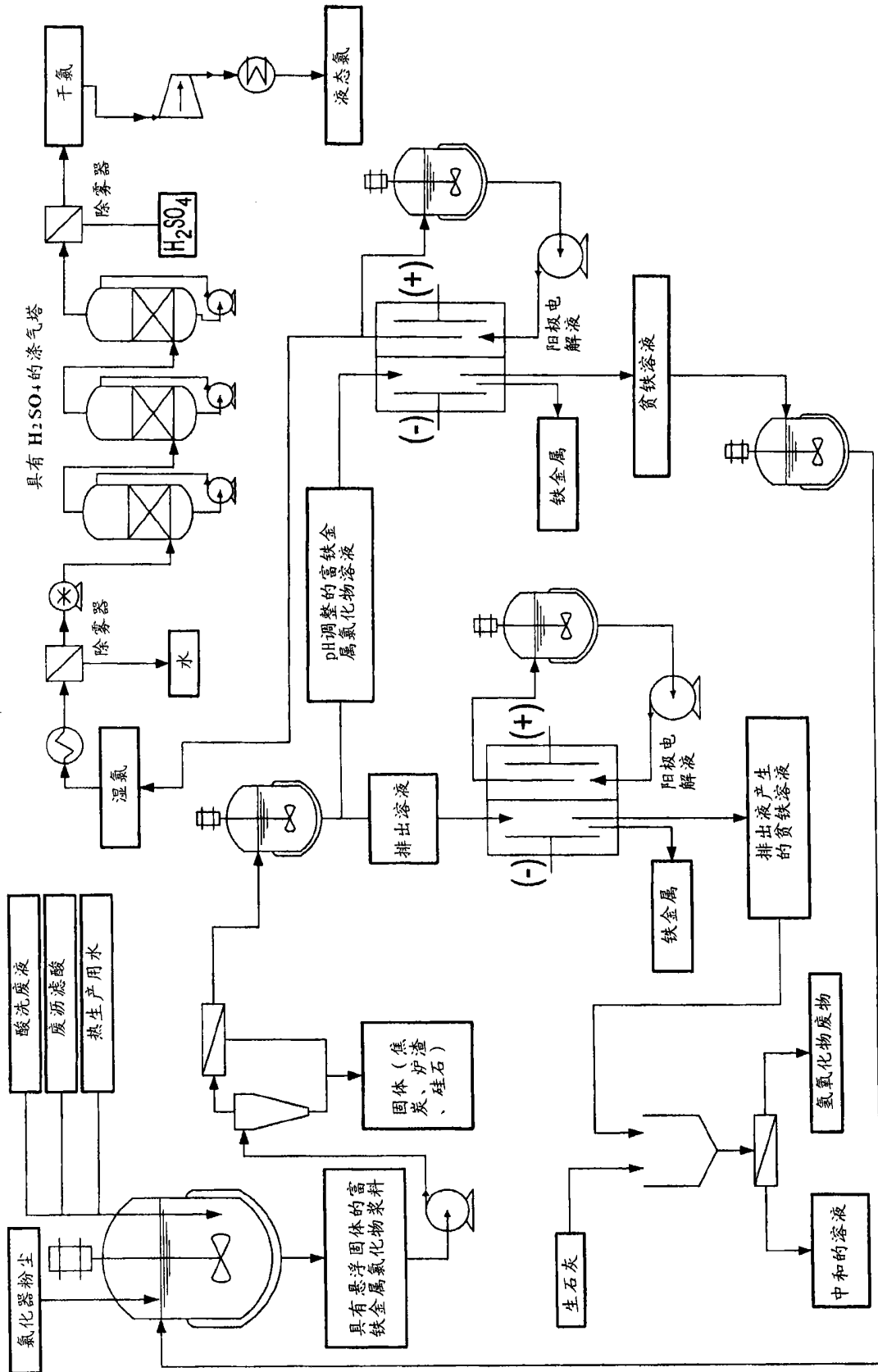


图 4

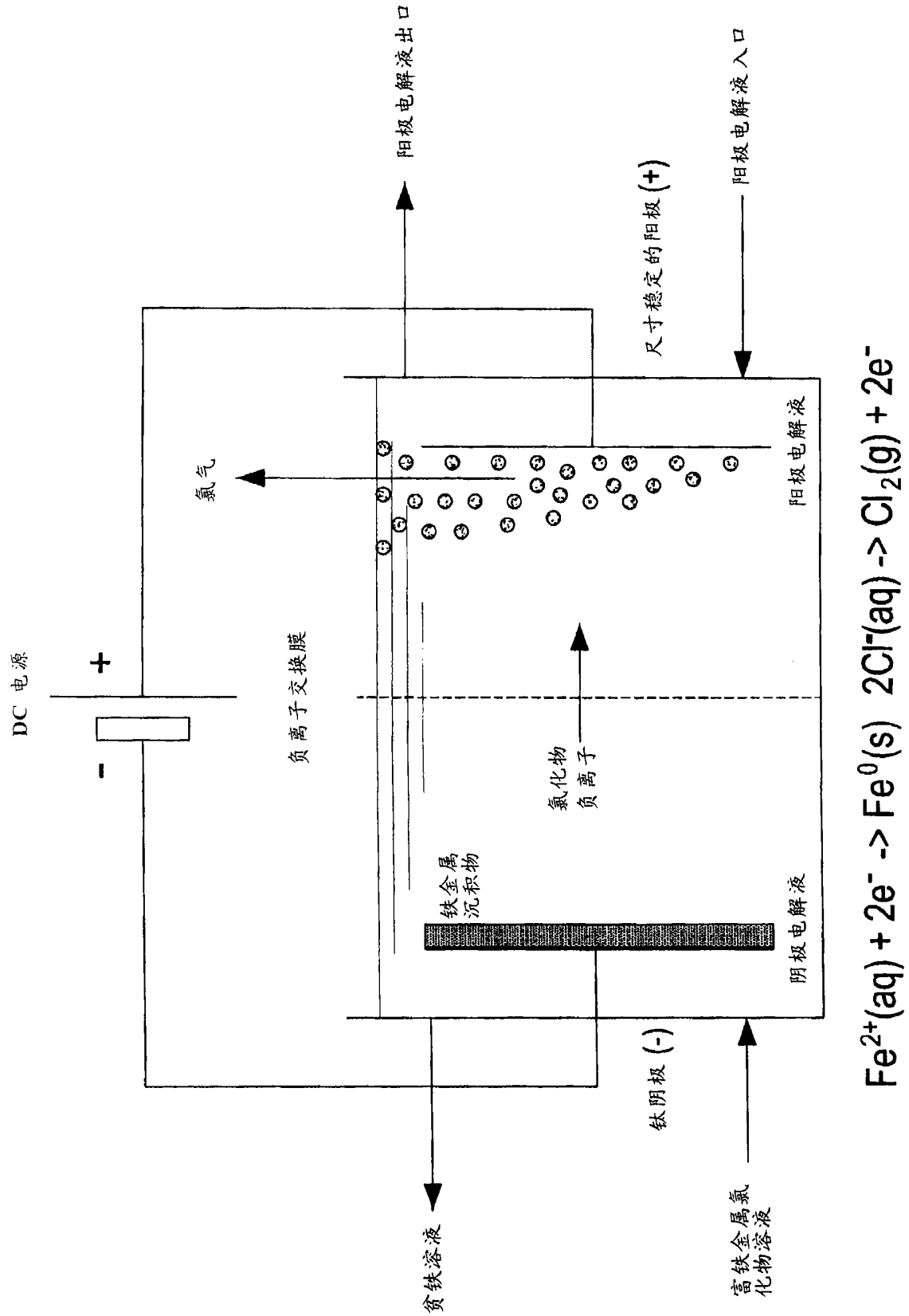


图 5



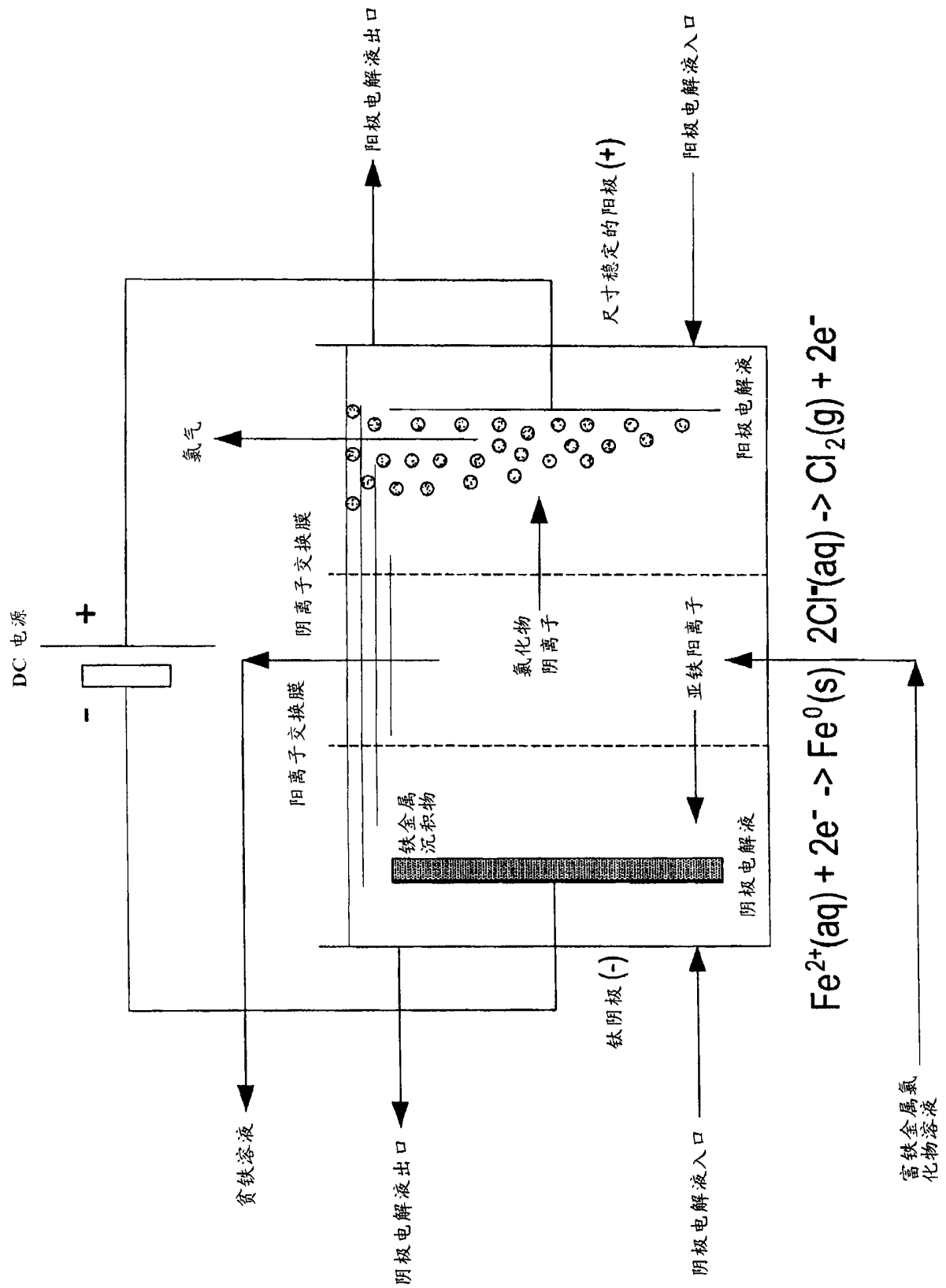


图 6

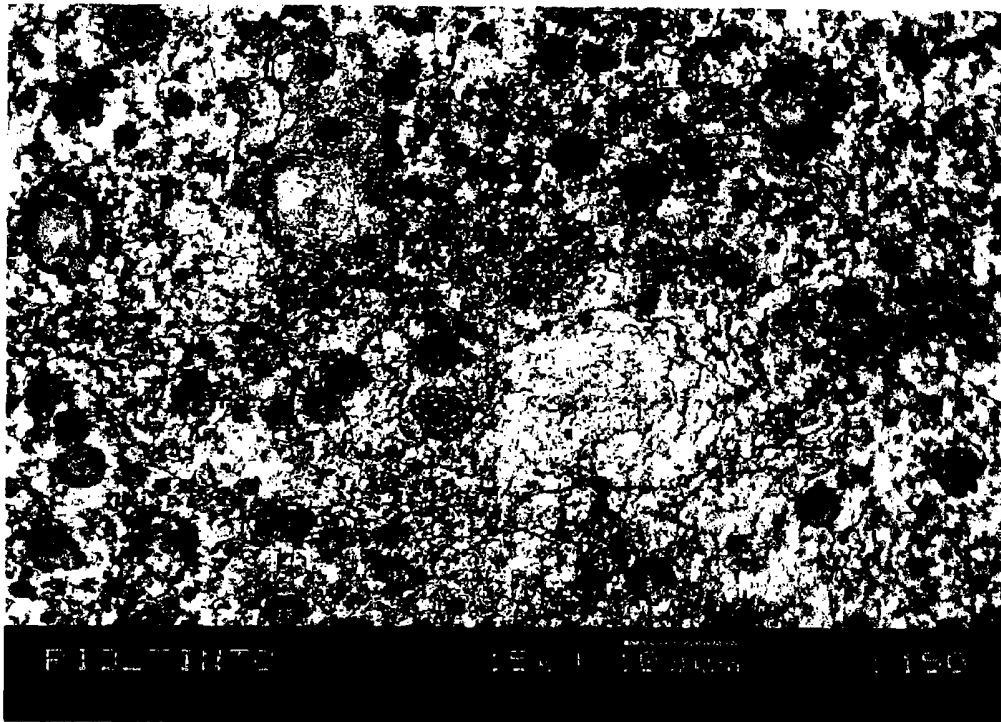


图 7

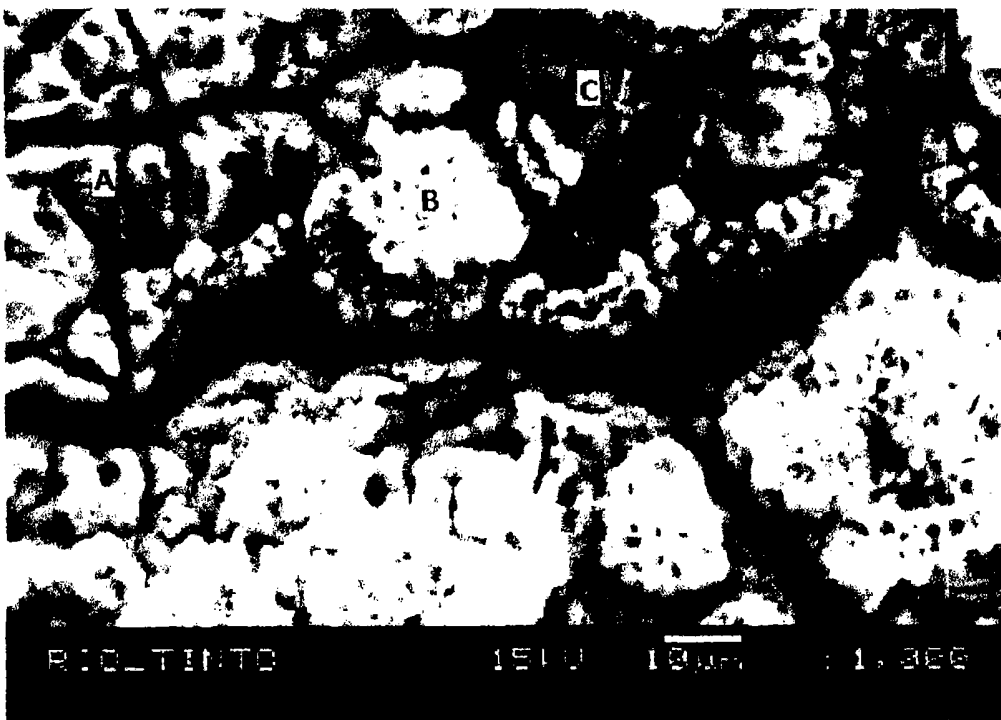


图 8

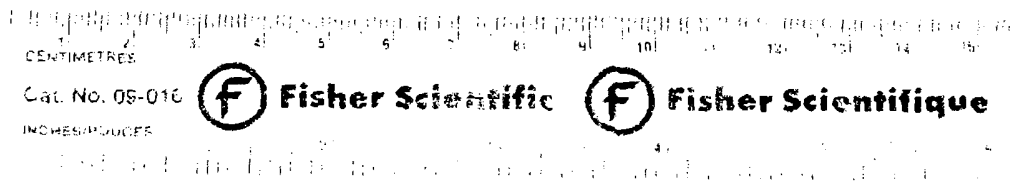
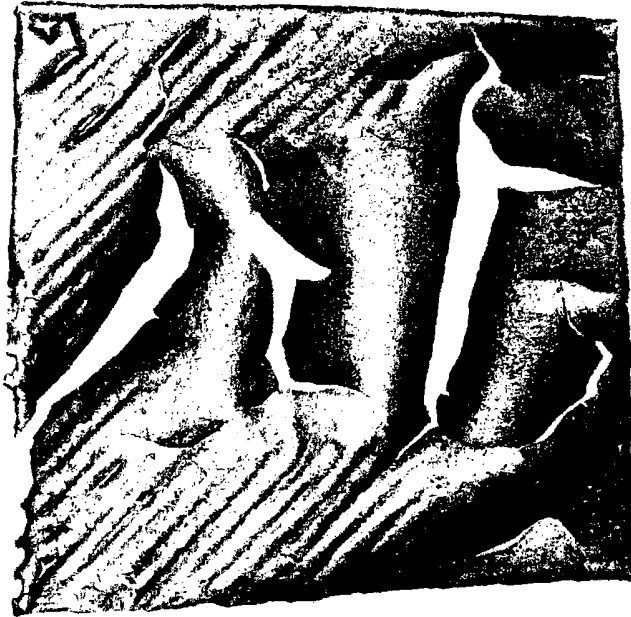


图 9

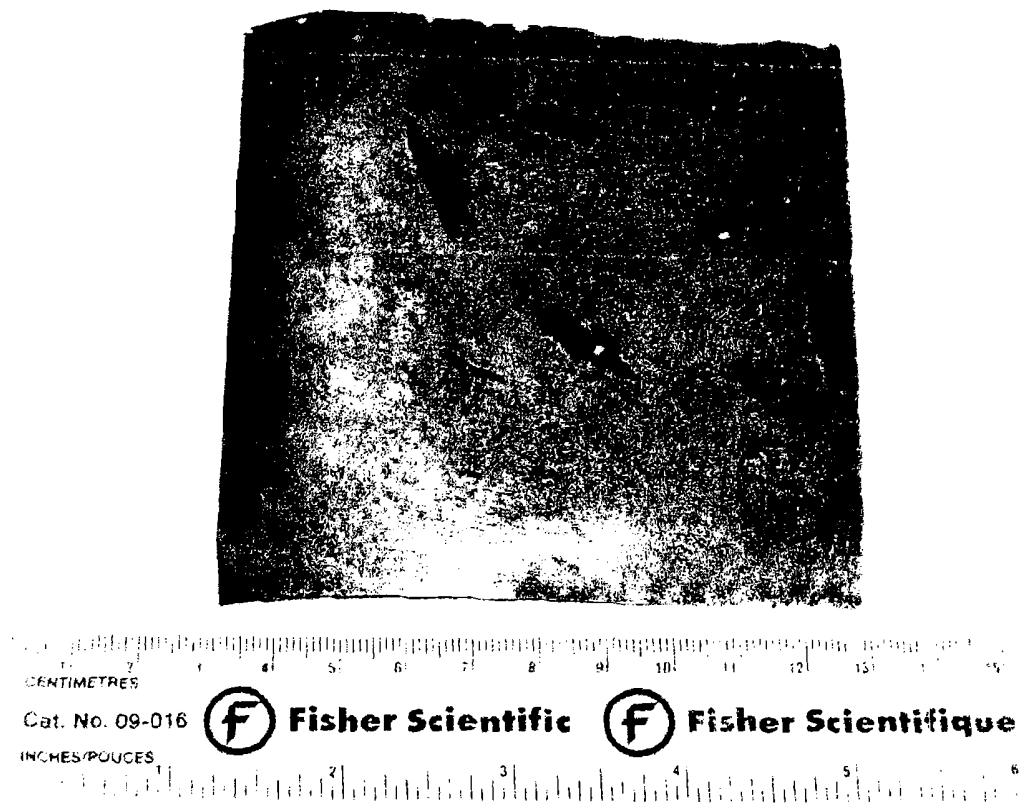


图 10

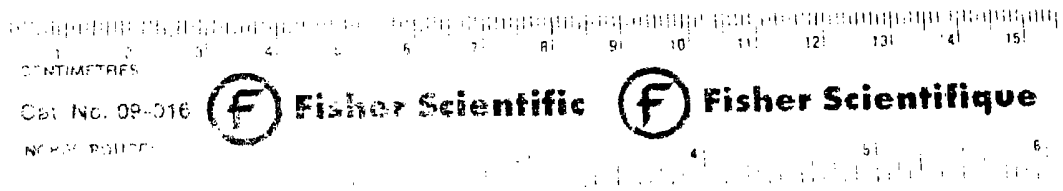


图 11

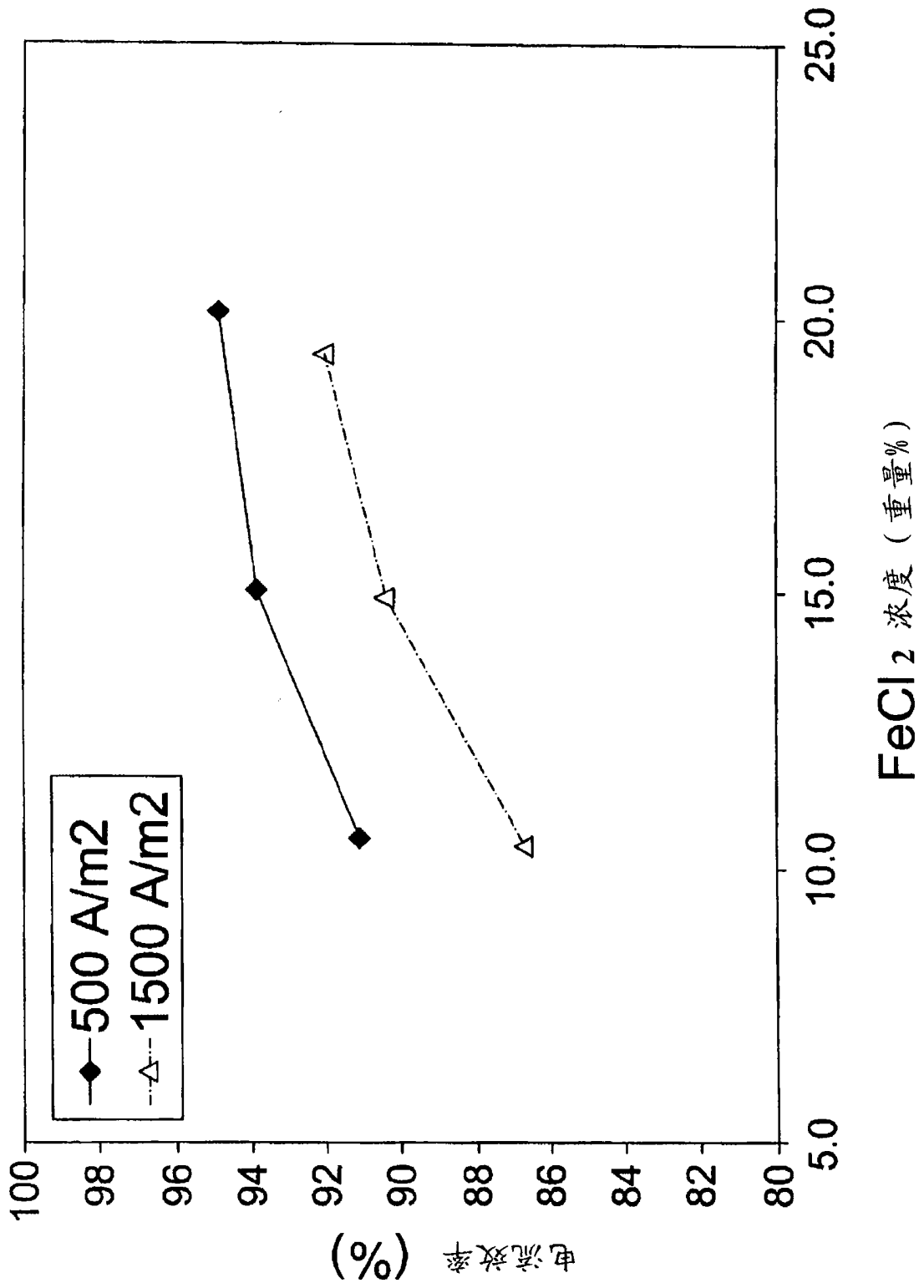


图 12

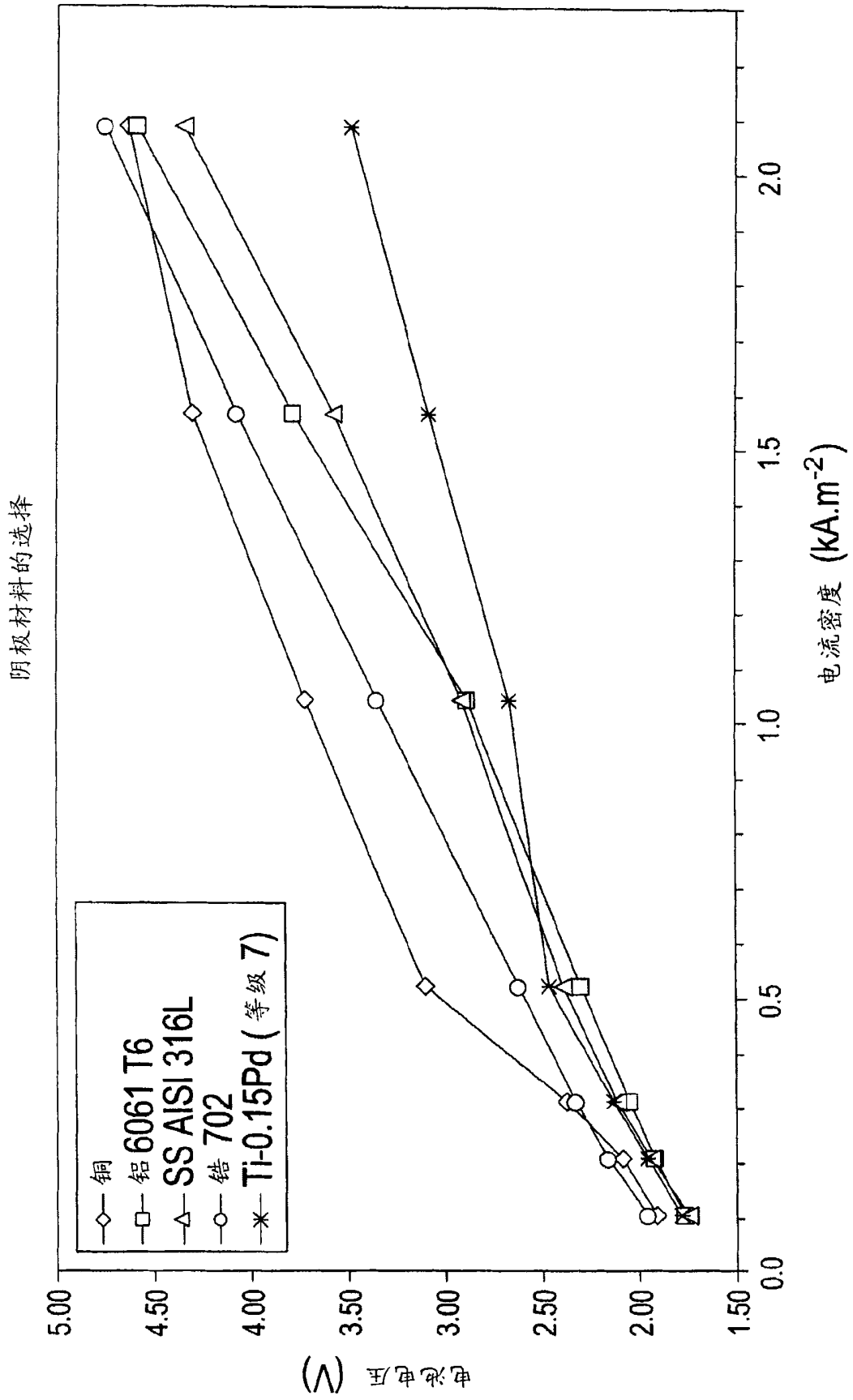


图 13

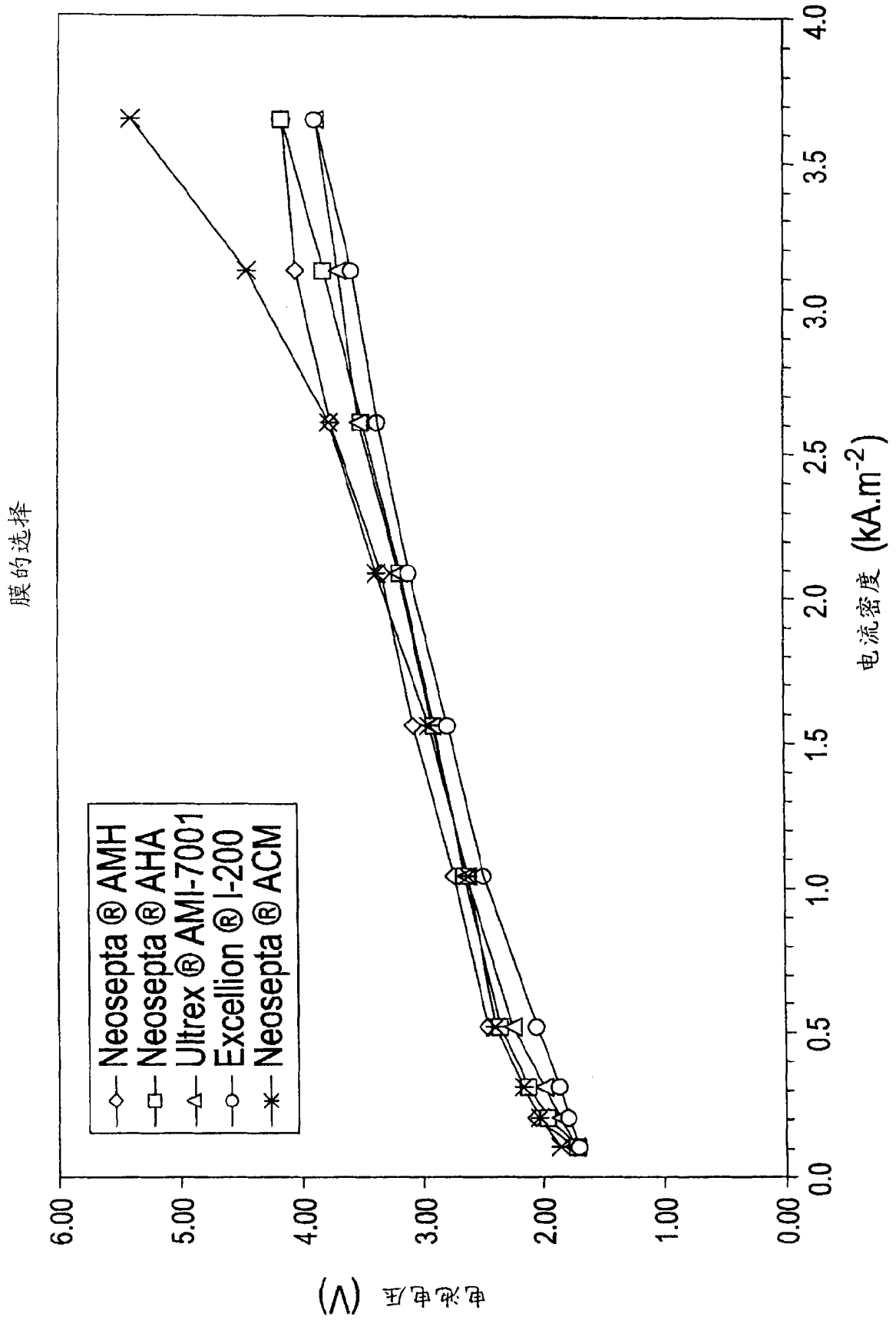


图 14



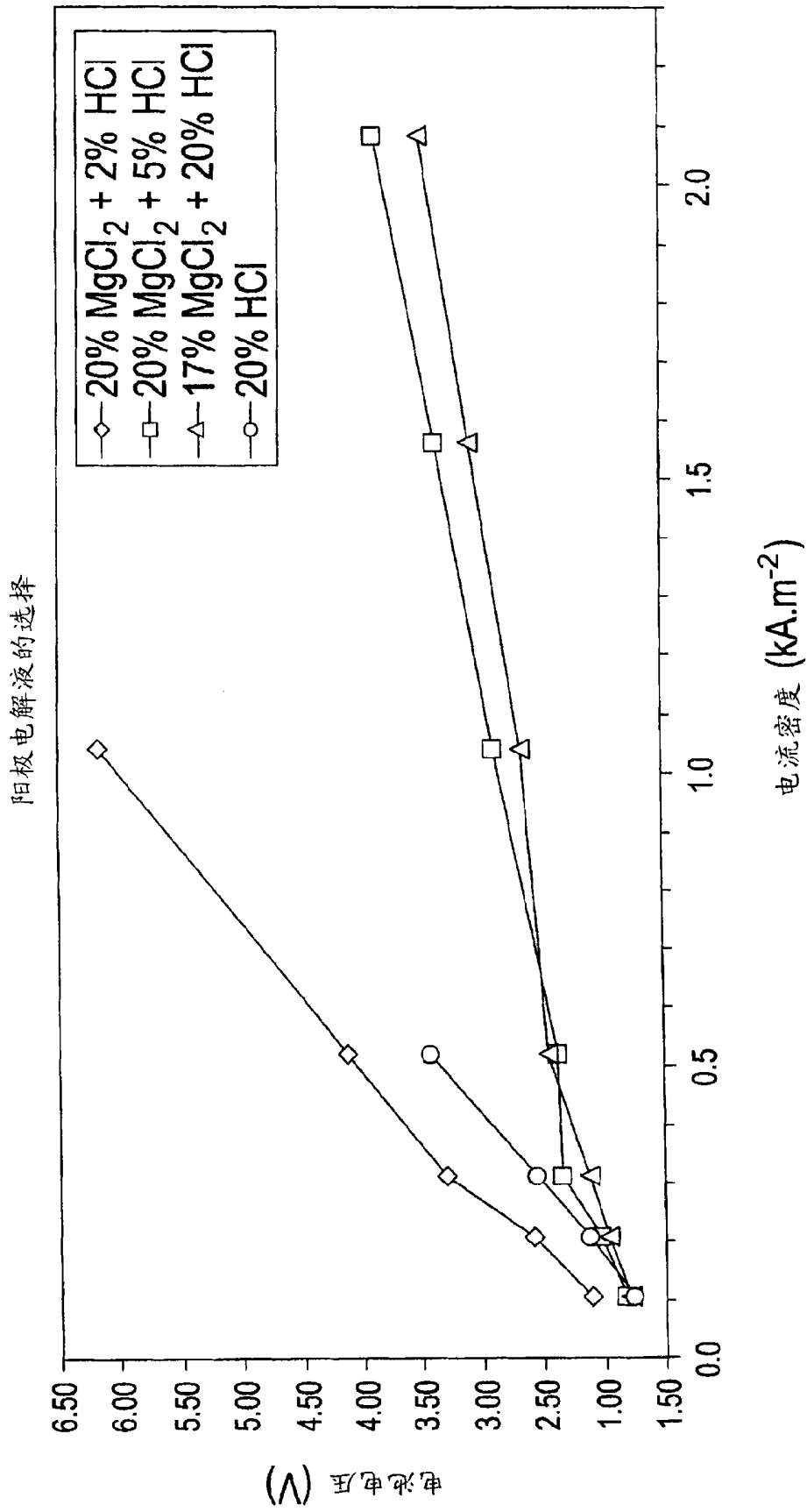


图 15