



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102084034 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200980122114. 0

C22B 3/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 14

C23F 1/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C25B 1/02 (2006. 01)

61/044, 282 2008. 04. 11 US

C25B 1/22 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C25B 11/04 (2006. 01)

2010. 12. 13

C25C 7/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/CA2009/000471 2009. 04. 14

JP 昭 52-108396 A, 1977. 09. 10,

(87) PCT申请的公布数据

US 6860983 B2, 2005. 03. 01,

W02009/124393 EN 2009. 10. 15

US 2810686, 1957. 10. 22,

(73) 专利权人 弗朗索瓦·卡达雷利

WO 2008/034212 A1, 2008. 03. 27,

地址 加拿大魁北克

审查员 曹旭

(72) 发明人 弗朗索瓦·卡达雷利

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C25C 1/06 (2006. 01)

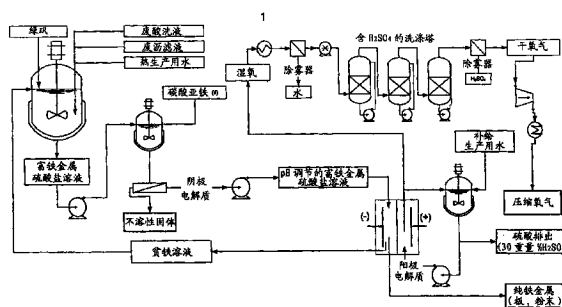
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 5 页

(54) 发明名称

回收金属铁和硫酸有用材料的电化学方法

(57) 摘要

本发明提供了一种电化学方法,其用于从富铁金属硫酸盐废料中回收金属铁或富铁合金、氧和硫酸。广义来说,该电化学方法包括提供富铁金属硫酸盐溶液;在电解池中电解富铁金属硫酸盐溶液,该电解池包括阴极室、阳极室和允许阴离子通过的隔板,该阴极室装有阴极并包括 pH 低于约 6.0 的阴极电解质,该阴极的氢超电势大于等于铁的氢超电势,该阳极室装有阳极并包括阳极电解质;回收电沉积的铁或富铁合金、硫酸和氧气。电解该富铁金属硫酸盐溶液引起了铁或富铁合金电沉积在阴极上,初生氧气在阳极生成,硫酸积聚在所述阳极室中,并且产生了贫铁溶液。



1. 一种电化学方法,其用于从富铁金属硫酸盐溶液中回收金属铁或富铁合金、氧和硫酸,所述方法包括:

a) 提供富铁金属硫酸盐溶液;

b) 在电解池中电解所述富铁金属硫酸盐溶液,所述电解池包括阴极室、阳极室和允许阴离子通过的隔板,所述阴极室装有阴极并包括 pH 范围为 2.0 ~ 6.0 的阴极电解质,所述阴极的氢超电势大于等于铁的氢超电势,所述阳极室装有阳极并包括阳极电解质;以及

c) 回收电沉积的铁或富铁合金、硫酸和氧气;

其中:

电解所述富铁金属硫酸盐溶液引起铁或富铁合金电沉积在阴极上,初生氧气在阳极生成,硫酸积聚在所述阳极室中,并且产生了贫铁溶液。

2. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中步骤 a) 包括沥滤富铁原料以制备浆料;并使所述浆料经历分离步骤以提供富铁金属硫酸盐溶液。

3. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中所述贫铁溶液用新鲜富铁金属硫酸盐溶液补充并再循环。

4. 权利要求 1 所述的电化学方法,其在电解步骤之前还包括蚀刻阴极的步骤。

5. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中将所述阴极电解质的 pH 值调节至 2 至 4 的 pH 值范围。

6. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中在 25°C 的 0.5mol. dm⁻³H₂SO₄ 溶液中所述阴极在 200A. m⁻² 的超电势大于 466mV,以及在 25°C 的 1.0mol. dm⁻³H₂SO₄ 溶液中所述阴极在 1000A. m⁻² 的超电势大于 800mV。

7. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中所述阴极包括或涂覆有选自下列的材料:镍、镍合金、铁、铁合金、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、铋、铋合金、金、金合金、汞和包括汞的金属汞齐。

8. 权利要求 7 所述的电化学方法,其中所述阴极包括或涂覆有钛或钛合金。

9. 权利要求 8 所述的电化学方法,其中所述钛合金为钛钪合金。

10. 权利要求 4 所述的电化学方法,其中所述蚀刻步骤包括用酸处理所述阴极。

11. 权利要求 10 所述的电化学方法,其中所述酸选自草酸、含氟酸和硝酸的混合物。

12. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中所述阳极电解质包括硫酸溶液。

13. 权利要求 12 所述的电化学方法,其中所述硫酸溶液包括从 5 至 60 重量%的浓度。

14. 权利要求 13 所述的电化学方法,其中所述硫酸溶液包括 30 重量%的浓度。

15. 权利要求 12 所述的电化学方法,其中所述阳极电解质在阳极室内的回路中循环。

16. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中所述富铁金属硫酸盐溶液起阴极电解质作用在阴极室内的回路中循环。

17. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中所述阳极为尺寸稳定的阳极,其包括下述材料中的至少一种:

i) 式 M/M_xO_y-A_zO_t 的材料,其中:

a) M 为具有阀作用性质的高熔点金属或合金;

b) M_xO_y 为阀金属的金属氧化物;以及

c) A_zO_t 为电催化性金属氧化物;

- ii) 导电陶瓷材料；
- iii) 具有尖晶石结构的 AB_2O_4 导电氧化物, 其中
 - a) A 选自 Fe(II)、Mn(II) 和 Ni(II)；和
 - b) B 选自 Al、Fe(III)、Cr(III) 和 Co(III)；
- iv) 具有钙钛矿结构的 ABO_3 导电氧化物, 其中
 - a) A 选自 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 和 Ni(II)；和
 - b) B 为 Ti(IV)；
- v) 具有烧绿石结构的 AB_2O_7 导电氧化物, 其中
 - a) A 选自 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 和 Ni(II)；和
 - b) B 为 Ti(IV)；
- vi) 碳基材料；或
- vii) 铅或铅合金。

18. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述高熔点金属或所述高熔点金属的合金选自钛、钛合金、锆、锆合金、铪、铪合金、钒、钒合金、铌、铌合金、钽和钽合金。

19. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述过渡金属的金属氧化物选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 TaO_2 和 Ta_2O_5 。

20. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述电催化性金属氧化物选自 SnO_2 、 Sb_2O_5 或 Bi_2O_3 。

21. 权利要求 19 所述的电化学方法, 其中所述过渡金属的金属氧化物在所述高熔点金属或所述高熔点金属的合金上形成薄的不渗透性保护层。

22. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述陶瓷材料包括通式为 Ti_nO_{2n-1} 的氧化钛, 其中 n 为大于等于 3 的整数。

23. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述碳基材料选自石墨和玻璃碳。

24. 权利要求 17 所述的电化学方法, 其中所述铅合金选自铅-银合金、铅-锡合金、铅-铟合金和铅-锡铟合金。

25. 权利要求 1 所述的电化学方法, 其中步骤 b) 在两室电解池中进行, 所述两室电解池包括将阳极室与阴极室隔开的离子交换膜。

26. 权利要求 25 所述的电化学方法, 其中所述离子交换膜为阴离子交换膜。

27. 权利要求 1 所述的电化学方法, 其中步骤 b) 在三室电解池中进行, 所述三室电解池包括在所述阳极室和所述阴极室之间设置的中央室, 其中离子交换膜将阳极室和阴极室与中央室隔开。

28. 权利要求 27 所述的电化学方法, 其中阴离子交换膜将阳极室与中央室隔开, 以及其中阳离子交换膜将阴极室与中央室隔开。

29. 权利要求 28 所述的电化学方法, 其中所述富铁金属硫酸盐溶液在所述中央室内循环。

30. 权利要求 27 所述的电化学方法, 其中所述阴极电解质在阴极室内的回路中循环。

31. 权利要求 30 所述的电化学方法, 其中所述阴极电解质包括硫酸亚铁(II)七水合物溶液。

32. 权利要求 31 所述的电化学方法, 其中所述阴极电解质包括浓度为从 1 至 800g/L 的

硫酸亚铁(II)七水合物溶液。

33. 权利要求 32 所述的电化学方法,其中所述阴极电解质包括浓度为 600g/L 的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。

34. 权利要求 15、16 或 30 中任一项所述的电化学方法,其中所述阳极电解质或阴极电解质包括的流速范围为从 0.1L/ 分钟至 100L/ 分钟。

35. 权利要求 34 所述的电化学方法,其中所述流速范围为从 0.1L/ 分钟至 30L/ 分钟。

36. 权利要求 35 所述的电化学方法,其中所述流速为 2L/ 分钟。

37. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中步骤 b) 在恒定电流和在从 50 至 10000A/m² 的电流密度下进行。

38. 权利要求 37 所述的电化学方法,其中所述电流密度的范围为从 50 至 5000A/m²。

39. 权利要求 38 所述的电化学方法,其中所述电流密度为 2500A/m²。

40. 权利要求 37 所述的电化学方法,其中所述电流密度的范围为从 3000 至 5000A/m²。

41. 权利要求 40 所述的电化学方法,其中所述电流密度为 4000A/m²。

42. 权利要求 37 所述的电化学方法,其中所述电流密度的范围为从 5000 至 10000A/m²。

43. 权利要求 42 所述的电化学方法,其中所述电流密度为 7000A/m²。

44. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中步骤 b) 在从 20 至 100℃ 的温度进行。

45. 权利要求 44 所述的电化学方法,其中所述温度范围为从 30℃ 至 70℃。

46. 权利要求 45 所述的电化学方法,其中所述温度为 50℃。

47. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中进一步干燥和液化所述回收的新生氧气。

48. 权利要求 1 所述的电化学方法,其中浓缩和 / 或再循环所述回收的硫酸。

49. 权利要求 17 所述的电化学方法,其中所述电催化性金属氧化物是贵金属的氧化物。

50. 权利要求 17 所述的电化学方法,其中所述电催化性金属氧化物是铂族金属的氧化物。

51. 权利要求 23 所述的电化学方法,其中所述石墨是不渗透性石墨。

52. 权利要求 50 所述的电化学方法,其中所述铂族金属的氧化物选自 RuO₂、IrO₂ 和 PtO_x。

回收金属铁和硫酸有用材料的电化学方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从富铁金属硫酸盐废料中回收金属铁、富铁合金、氧和硫酸有用材料的电化学方法。更具体地,但是不是唯一的,本发明涉及用于从富铁金属硫酸盐废料如绿矾、富铁硫酸盐液体、废硫酸沥滤液、酸洗液或任何其他富铁金属硫酸盐液体或溶液中回收金属铁或富铁合金、氧和硫酸的电化学方法,其他富铁金属硫酸盐液体或溶液如在采矿、冶金、化学品或二氧化钛颜料工业中的附带产生的那些。

[0002] 背景技术

[0003] 在通过硫酸盐方法制造白色二氧化钛颜料的过程中,富钛原料(如,钛铁矿、钛渣)首先干燥至水含量小于0.1重量%。干燥的原材料然后在球磨中研磨成平均粒径为约40 μm。如果使用钛渣,那么借助磁力分离除去微量的游离金属铁,从而防止在后续消化作用中产生危害性氢气。

[0004] 接着进行批式消化(batch digestion)步骤,其中磨料(ground material)(如钛铁矿、钛渣或掺合物)与浓硫酸(93-98重量% H₂SO₄)混合。选择酸值(硫酸与原料的质量比)从而使后续水解步骤中的H₂SO₄对TiO₂的最终比例为约1.8。该反应通常通过注射入过热蒸汽而引发。初始温度上升至约70°C,这主要是由于硫酸的水合焓。由于硫酸化反应(sulfatation reaction)本身释放出的焓温度进一步增加至约220°C。混合物仍然保持在约220°C持续数小时。

[0005] 然后将反应饼溶解在冷水中以避免过早的水解。如果使用的是钛渣,那么根据氧化还原反应:Ti³⁺+Fe³⁺+H₂O- > TiO²⁺+Fe²⁺+2H⁺,三价钛阳离子(Ti³⁺)(由于氧化还原对的负极标准电势[E⁰_{298.15K}(TiO²⁺/Ti³⁺) = -0.100V/SHE])还原所有的三价铁(Fe³⁺)[E⁰_{298.15K}(Fe³⁺/Fe²⁺) = +0.710V/SHE]。根据氧化还原反应:Fe⁰_(固)+Fe³⁺- > 2Fe²⁺,使用钛铁矿时,必须加入废铁金属(Fe)以还原所有的三价铁阳离子。

[0006] 然后使用旋转真空过滤器通过沉降和过滤来澄清溶液,以除去任何不溶性残余物。当仅使用钛渣时,澄清的液体含有约200-300g/L的硫酸氧钛(TiOSO₄)和约30-50g/L的总铁。然而,当使用铁钛矿时最多至120-150g/L的总铁存在于该溶液中(接着通过添加废金属铁还原三价铁阳离子)。将该富铁溶液冷却至使硫酸亚铁(II)七水合物(FeSO₄·7H₂O)结晶,其作为矿物天然存在时称为绿矾或水绿矾(melanterite)。

[0007] 剩余的贫溶液含有约170-230g/L TiO₂、20-30g/L铁和20-28重量% H₂SO₄。该水合钛氧化物(titanium oxyhydrate)通过在95-110°C水解沉淀,过滤,洗涤,干燥,并掺杂颜料添加剂,最后在800-1100°C煅烧以制备所需的白色颜料。水解后,废液含有约20重量% H₂SO₄和约20-30g/L的铁。

[0008] 当使用钛铁矿作为原料时,作为副产物产生大量的绿矾和富铁硫酸盐液体。这些副产物经常会包括硫酸亚铁和废硫酸或其组合。如果绿矾晶体的洗涤不完全,则真正的副产物实际上比这些由废料组成的产物更复杂,该废料基本上是由上述被其他金属硫酸盐污染的盐组成。

[0009] 就绿矾作为处理废水中的絮凝剂或作为水泥中防止与六价氯相关的危害的添加

剂的商业化而言,与受到其铁含量和低市场价值的阻碍相比,其更受到产品体积的阻碍。因此,从硫酸盐废料中收集铁作为金属并回收硫酸极大地减少了废料处理和其相关的成本。

[0010] 到目前为止,除了使用透析和溶剂提取方法来从酸洗液中回收废硫酸,还没有使用电化学方法来在二氧化钛颜料工业中伴随产生的废料中回收金属铁和硫酸两者。

[0011] 在现有技术来看,从十八世纪下半叶开始针对从含铁溶液中电沉积铁金属就已经完成了大量的工作。事实上,已知了多种用于电镀或电解精炼铁金属的方法。通常,这些方法的目的是制备高纯度的电解质的铁金属 (electrolytic iron metal) 和更少程度的纯铁金属粉末。通常,最常见的电解质是基于氯化亚铁 (II) [1] 和硫酸亚铁 (II) [2] 或这两者的混合物。

[0012] 这些已知电化学方法中的大多数最初设计用来在阴极电沉积铁金属,同时阳极反应通常存在于可溶性阳极的阳极溶解液中,所述可溶性阳极由不纯铁,生铁,软钢制成,是在由玻璃布或合成织物(如 **Orlon®**和 **Dynel®**)制成的袋中的呈块体、片状或碎屑形式,从而保持不溶性的泥浆状。在这个方法中,消耗型阳极的使用确保将二价铁阳离子连续供应至池中,并避免不期望的阳极反应,如通常发生在硫酸盐电解质中的腐蚀性新生氧的产生 [3,4]。

[0013] 这些方法均没有提供从富铁金属硫酸盐溶液有效地同时回收铁和硫酸。以电解方式从含铁的硫酸盐溶液中回收铁金属的唯一尝试是 Pyrrol 工艺,进来已经对其进行了总结 [5]。在该方法中,富铁硫酸盐液体在两室电解池中电解,该两室电解池包括钢阴极、铅阳极和由各种织物材料制成的隔膜。由于二价铁 (25g/L Fe) 在阴极电解质中的浓度低,因此加入十水合硫酸钠作为支持性电解质以实现最终浓度为约 90-100g/L Na_2SO_4 。该阳极电解质由 55-60g/L 硫酸、55-65g/L 硫酸钠和 25g/L 三价铁组成。该电解在 70C 至 80°C 的温度在 250A/m² 的低电流密度条件下进行,总槽电压 (overall cell voltage) 为 3.75V,阴极电流效率为 85%。

[0014] 该方法的主要限制为:(1) 低的空间时间产率,为 0.260kg·m²·h⁻¹,因为电流密度低;(2) 不能从阳极电解质回收纯硫酸,因为存在必须被除去的硫酸钠以及由三价铁、铅、镉和锡造成的污染;和(3) 对于铁金属而言高的比能耗,为 4.25kWh/kg,由于上述的升高的槽电压。

[0015] 根据关于硫酸纯度含量的严格规定,上述缺点妨碍了使用了这种方法用于从伴随制备二氧化钛颜料的过程产生的富铁硫酸盐废料中回收铁和硫酸有用材料。电解的唯一备选方案为通过溶剂提取回收硫酸和铁 [6]。然而,到目前为止,这种方法从来没有达到工业应用规模,这是因为涉及的有机溶剂的极其昂贵的成本。

[0016] 仍然需要有效和经济的方法用于从富铁金属硫酸盐废料、特别是在肽颜料工业中伴随产生的那些废料中回收铁金属和硫酸这两种有用材料。

[0017] 本说明书引用了许多文献,它们的内容在此完整地引入本文作为参考。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明在广义上涉及用于从富铁金属硫酸盐 (iron-rich metal sulfate) 废料中回收金属铁或富铁合金、氧和硫酸的电化学方法。

[0020] 如所要求保护的广义范围,本发明涉及于从富铁金属硫酸盐溶液中回收金属铁或富铁合金、氧和硫酸的电化学方法,该方法包括:

[0021] 提供富铁金属硫酸盐溶液；

[0022] 在电解池中电解所述富铁金属硫酸盐溶液，所述电解池包括：阴极室、阳极室和允许阴离子通过的隔板，所述阴极室装有阴极并包括 pH 低于约 6.0 的阴极电解质，所述阴极的氢超电势大于等于铁的氢超电势，所述阳极室装有阳极并包括阳极电解质；以及

[0023] 回收电沉积的铁或富铁合金、硫酸和氧气；

[0024] 其中，电解所述富铁金属硫酸盐溶液引起了铁或富铁合金电沉积在阴极上，初生氧气在阳极生成，硫酸积聚在所述阳极室中，并且产生了贫铁溶液。

[0025] 在本发明的一个实施方式中，提供富铁金属硫酸盐溶液的步骤包括沥滤 (leach) 富铁原料。在本发明的另一个实施方式中，提供富铁金属硫酸盐溶液的步骤将绿矾溶解进入酸化的水中。在本发明的又一个实施方式中，富铁原料选自在制造二氧化钛颜料期间伴随产生的绿矾和硫酸铁、富铁采矿残余物如在合成金红石和铁矿中伴随产生的。在本发明的另一个实施方式中，该富铁金属硫酸盐溶液通过将铁矿或精矿 (concentrate) 沥滤或溶解在含游离硫酸的废硫酸或废酸洗液 (pickling solution) 中而得到。铁矿和精矿的非限制性实例包括氧化物、碳酸盐和硫化物。

[0026] 在本发明的一个实施方式中，将阴极电解质的 pH 值调节至约 0.5 至约 6 的 pH 值范围。在本发明的另一个实施方式中，将阴极电解质的 pH 值调节至约 1.0 至约 5.0 的 pH 值范围。在本发明的另一个实施方式中，将阴极电解质的 pH 值调节至约 1.5 至约 4.5 的 pH 值范围。在本发明的另一个实施方式中，将阴极电解质的 pH 值调节至约 2.0 至约 4.0 的 pH 值范围。

[0027] 在本发明的一个实施方式中，于 25°C 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，阴极用于在 $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 释放氢阳离子 (hydrogen cation) 的超电势大于约 466mV，以及于 25°C 在 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，用于在 $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 释放水合氢阳离子的超电势大于约 800mV。

[0028] 在本发明的一个实施方式中，阴极包括下列材料或阴极涂覆有选自下列的材料：镍、镍合金、铁、铁合金、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、铋、铋合金、金、金合金、汞和包括汞的金属汞齐。

[0029] 在本发明的一个实施方式中，电解步骤在两室 (two-compartment) 电解池中进行，该两室电解池包括将阳极室与阴极室隔开的离子交换膜。

[0030] 在本发明的一个实施方式中，电解步骤在三室电解池中进行，该三室电解池包括位于阳极室和阴极室之间的中央室，其中离子交换膜将阳极室和阴极室与中央室隔开。

[0031] 通过阅读下文仅参考附图给出的实例而非限制性描述的具体实施方式，本发明的前述和其他主题优势和特征将会更加明了。

附图说明

[0032] 在附图中：

[0033] 图 1 为说明根据本发明第一实施方式的电化学方法的各个步骤的流程图，该实施方式基于两室电解池并对 pH 调节的富铁金属硫酸盐溶液进行电解。

[0034] 图 2 为说明根据本发明第二实施方式的电化学方法的各个步骤的流程图，该实施方式基于三室电解池并对 pH 调节的富铁金属硫酸盐溶液进行电解。

[0035] 图 3 示意性示出了在本发明一些实施方式中使用的两室电解池，说明了在电极处

发生的电化学反应。

[0036] 图 4 示意性示出了在本发明一些实施方式中使用的三室电解池,说明了在电极处发生的电化学反应。

[0037] 图 5 示意性示出了根据本发明另一个实施方式的两室电解池。

[0038] 发明详述

[0039] 为了提供在本说明书中使用的术语的清楚和一致的理解,下面提供众多定义。此外,除非另有定义,本文使用的所有科技术语具有与本发明所属的本领域普通技术人员所理解相同含义。

[0040] 词语“一”或“一种”在权利要求书和/或说明书中与术语“包括”结合使用时,可以表示“一个”,但是也与“一种或多种”、“至少一种”和“一种或多于一种”相一致。类似地,词语“另一个”可以表示至少第二种或更多。

[0041] 如在说明书和权利要求书中使用的,词语“包括”(包括的任何形式)、“具有”(具有的任何形式)、“包含”(包含的任何形式)或“含有”(含有的任何形式)是涵括性以及开放式的,并且不排除附加的、未陈述的元素或工艺步骤。

[0042] 术语“约”用来指包括确定数值用的设备或方法的固有误差变化的值。

[0043] 多种富铁原料可以用于本发明方法中,包括但不限于富铁硫酸盐废料,如来自在含钛矿在硫酸中的消化(digestion)、废酸沥滤液、酸洗液或任何其他富铁金属硫酸盐液体或溶液。原料可以为固体、无水的,为浆料形式或溶液形式。在本发明的一个实施方式中,富铁原料选自在制备二氧化钛颜料期间伴随产生的绿矾和硫酸铁、富铁采矿残余物,如在制造合成金红石和铁矿中伴随产生的。铁矿的非限制性实例包括氧化物、碳酸盐和硫化物。在本发明的另一个实施方式中,富铁金属硫酸盐溶液通过将绿矾和/或硫酸铁溶解进入生产用水(process water)或富铁废酸洗液中而得到。在本发明的另一个实施方式中,该富铁金属硫酸盐溶液来自各种工业过程的富铁废酸洗液和废硫酸溶液的混合物中得到。在本发明的另一个实施方式中,富铁金属硫酸盐溶液通过将铁金属和合金废料溶解在废硫酸或含游离硫酸的酸洗液中得到。在本发明的另一个实施方式中,该富铁金属硫酸盐溶液通过将铁矿或精矿如氧化铁、碳酸铁和硫化铁沥滤或溶解在废硫酸或含游离硫酸的废酸洗液中而得到。

[0044] 如本文使用的,术语“电解池”一般是指两室或三室电解池。本发明方法中使用的电解池包括阳极室和阴极室,它们被离子交换膜隔开。

[0045] 如本文使用的,当涉及电解池时,术语“非阳极室”是指两室电解池的阴极室和/或三室电解池的中央室。更清楚地,其不是指三室电解池的阴极室。

[0046] 如本文使用的,术语超电势(over-potential)(也已知为超电压(over-voltage))一般是指,根据 Gerischer 给出的定义,在相同的实验条件下电极在电流通过时的电势与在没有进行电解时电极电势热力学值之间的差。

[0047] 如本文使用的,当涉及阴极,术语“氢超电势”是指与在阴极放出氢阳离子并释放新生氢气相关的超电势。氢超电势高的阴极使电解期间的氢产生最小化,并因此促进了铁的电沉积。氢超电势高的已知的非限制性实例例如 Cardarelli [7] 所示。有利地,阴极材料还允许剥离(strip)铁金属沉淀。合适的阴极材料的非限制性实例包括铁、钢、镍、镍合金、钛(工业级的或高纯度的)、钛合金(如钛钪 ASTM grade 7)、锆(工业级的或高纯度

的)、锆合金、锌(工业级的或高纯度的)、锌合金、镉(工业级的或高纯度的)、镉合金、锡(工业级的或高纯度的)、锡合金、铜(工业级的或高纯度的)、铜合金、铅(工业级的或高纯度的)、铅合金、铌(工业级的或高纯度的)、铌合金、金(工业级的或高纯度的)、金合金、汞或包括汞的金属汞齐。应当理解,氢超电势高的阴极可能由氢超电势高的材料整体(bulk)组成或可能简单地涂覆有这种材料。

[0048] 如本文使用的,当限定阴极时,表述“氢超电势大于等于铁的氢超电势”表示,就绝对值而言,在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4(25^\circ\text{C})$ 条件下阴极在 $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的超电势大于约 466mV ,在 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4(25^\circ\text{C})$ 条件下阴极在 $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的超电势大于约 800mV 。

[0049] 在一个实施方式中,其中该原料为固体和/或无水形式,本发明方法一般由以下构成:首先沥滤或溶解原料,如通过下列中的一种来沥滤或溶解富二氧化钛的原料(例如钛铁矿、钛渣)在硫酸中进行消化的过程中附带产生的绿矾($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$):a)热的酸性生产用水;b)热的稀硫酸;c)热的废富铁液,其来自用还原和/或金属化钛原料的硫酸进行高压沥滤,例如在用来制备合成金红石(如Becher, Benelite)的工艺中,或者来自用钛渣的硫酸进行的高压沥滤,或者甚至来自酸洗钢期间伴随产生的废液。在完成溶解后,如下所述调节pH值:通过加入,例如,但不限于碳酸亚铁(II),过滤液体以分离剩余的不溶性固体,最常见是氢氧化铁, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

[0050] 在原料已经为浆料形式的另一个实施方式中,该沥滤会帮助溶解任何可溶的硫酸铁,然后进行固液分离。固体分离步骤一般通过物理分离方法进行,其非限制性实例包括离心、过滤或离心。在本发明的一个实施方式中,该固-液分离通过过滤进行。

[0051] 在原料为澄清水性液体形式即富铁金属硫酸盐溶液的澄清水性液体形式的再一实施方式中,对于沥滤或溶解步骤,或者如在产生合成金红石的方法中使用的还原的和/或金属化的钛原料的酸-沥滤步骤,没有特别兴趣。

[0052] 根据通过电解从富铁金属硫酸盐溶液同时回收金属铁和硫酸有用材料的相同的一般原则,两个主要的方法变量可以用于从富铁金属硫酸盐溶液回收硫酸、氧和金属有用材料:使用pH值调节至低于6.0的阴极电解质和氢超电势大于等于铁的氢超电势的阴极。

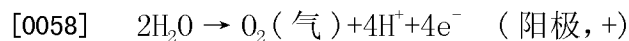
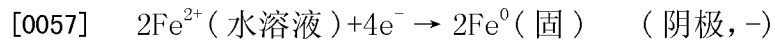
[0053] 在本发明的一个实施方式中,在开始电解之前蚀刻(etch)阴极。在本发明的另一个实施方式中,使用草酸溶液(10重量%)对阴极进行蚀刻。在本发明的再一个实施方式中,使用氟-硝酸(fluoro-nitric acid)混合物对阴极进行蚀刻。在本发明的另一个实施方式中,该氟-硝酸混合物包括约70vol%的浓 $\text{HNO}_3(\text{conc. HNO}_3)$ 、约20vol.%的浓HF和约10vol.%的 H_2O 。其他蚀刻溶液在本领域中是已知的,并且在本领域技术人员的能力范围内。

[0054] 在本发明方法的一个具体实施方式中,如图1所示,富铁金属硫酸盐溶液的pH值首先用碱性试剂调节至约0.5至约6.0,碱性试剂例如但不限于碳酸亚铁(II)或氢氧化铵或它们的混合物,其后该溶液即用于电解。

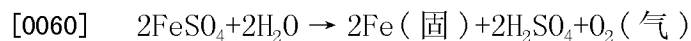
[0055] 仍然参考图1,电解过程包括在电解池的阴极室内循环pH经调节的富铁金属硫酸盐溶液的过程中。由此,富铁金属硫酸盐溶液起阴极电解质的作用。在一个实施方式中,电解池包括由阴离子交换膜隔开的两个室(如图3所示)。该阴极室包括由镍、镍合金、铁、钢、钛或钛合金(通常为ASTM grade 7)制成的阴极,而该阳极室具有尺寸稳定的阳极,其用二氧化铱涂覆以促进氧的产生($\text{DSA}^{\text{TM}}-\text{O}_2$),例如Ti-Pd/IrO₂或优选Ta/IrO₂。在本发明的

一个实施方式中,在阳极室的回路中循环的阳极电解质包括约 30 重量%硫酸的混合物。观察到,在该浓度,阳极电解质在若干温度下显示了出色的离子电导率(例如 83S/m, 25°C 和 101S/m, 50°C)。

[0056] 在上述约 0.5 至约 6.0 的 pH 范围进行电解的过程中,铁金属沉积在阴极处。硫酸根阴离子通过渗透性阴离子交换膜向阳极室迁移,而水被氧化从而在阳极表面产生新生氧气,并留下水合氢阳离子 (hydronium cation) 以增加阳极室的酸性,根据下面的电化学反应:

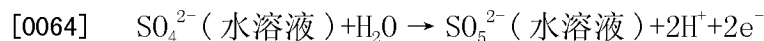
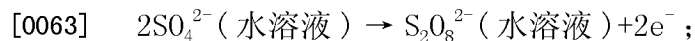


[0059] 因此,总反应为在阴极处产生铁金属,在阳极室产生氧气和硫酸:



[0061] 还会发生下列副反应:

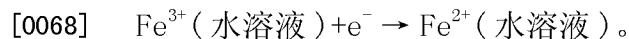
[0062] (1) 在阳极处,氧化硫酸根阴离子形成过硫酸根阴离子 [例如过氧一硫酸根 (SO_5^{2-}) 和过氧二硫酸根 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 阴离子], 其高电流密度和低温下、阳极室中遭遇酸性过程时得到两种高度不稳定的过硫酸的针状沉淀 [例如过氧一硫酸或卡罗酸 (Caro's acid) (H_2SO_5) 和过氧二硫酸或马歇尔酸 (Marshall acid) ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)]:



[0065] (2) 在阴极处,产生氢气:



[0067] 以及还原阴极电解质中存在的痕量三价铁阳离子:



[0069] 在阴极侧,这些不利的副反应通过以下条件而最小化:保持阴极电解质的 pH 值高于约 0.5 且低约 6.0,并使用超电势高的阴极材料来放出氢阳离子,从而防止氢产生。在一个实施方式中,在给定的电解条件下,本发明方法中使用的阴极材料的氢超电势(绝对值)大于等于纯铁的氢超电势。在本发明的一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持为约 0.5 至约 6.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 1.0 至约 5.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 1.5 至约 4.5。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 2.0 至约 4.0。因此,可以通过过滤连续地除去所产生的氢氧化铁的沉积。仅痕量的三价铁阳离子仍留在溶液中,与不溶性氢氧化物平衡。此外,在阴极室上方使用惰性氛围(如氮气)可以帮助防止二价铁阳离子的氧化。

[0070] 在阳极侧上,保持温度高于室温并限制阳极电流密度阻碍过硫酸的形成,从而确保了高纯度硫酸的安全操作和制备。

[0071] 在本发明的一个实施方式中,在约 20°C 至约 80°C 的温度在恒电流控制下进行电解。在每槽的槽电压为从约 1.5 至约 5.0V 的条件下,总电流密度为约 200 至约 10000A/m²。在该具体的实施方式中,法拉第效率 (faradaic efficiency) 通常大于约 90%,平均比能耗为约 1.60 至约 5.33kWh 每千克的铁。

[0072] 产生的氧气释放到大气中,或者通过常规方法回收。例如,如图 1 所示,其可以

通过抽吸回收,并最终通过使其流经换热器而冷却,使其流经除雾器和若干浓硫酸喷雾塔(洗涤)而干燥。最后,干燥和冷却的氧气可以经压缩,由此方便运输或原地储存以在将来使用。

[0073] 在制备电沉积的铁金属板的实施方式中,电沉积物在电解结束时通过机械方式从阴极(一个或多个)(如钛、镍或钢阴极)剥离。该铁金属板用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。

[0074] 在纯铁屑电沉积至转轴上的实施方式中,它们可以通过刮刀以机械方式从不良粘附的钛、镍或钢筒状阴极(drum cathode)上连续地除去。收集的铁金属屑用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。可以接着进行粉碎处理以得到精细的铁金属粉末。

[0075] 在制备精细铁粉的实施方式中,可以通过剧烈循环阴极电解质以机械方式从不良粘附的钛、镍或钢阴极上连续地除去铁粉,并使用一个或多个串联的旋液分离器收集和/或使用安装在旋液分离器底流处的永磁体收集。收集的铁金属粉用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。

[0076] 在本发明的一个实施方式中,制备板、屑或粉末形式的富铁合金。该合金通常包括与铁金属共沉积的还原性金属元素。这种还原性金属元素的非限制性实例包括 Ni、Co、Cu、Cd、Sn、Mn、Cr 或 V。其他还原性金属元素在本领域中是已知的,并且在本领域技术人员的能力范围内。

[0077] 在本发明的一个实施方式中,将盐加入阴极电解质中以增加其电导性,盐的非限制性实例包括硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵。

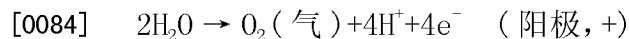
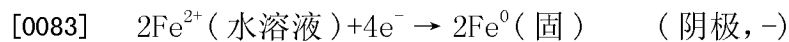
[0078] 电解期间,硫酸根阴离子通过阴离子交换膜迁移至阳极,在这里氧化水从而得到新生氧气并在电解池的阳极室中留下水合氢阳离子。因此,硫酸在阳极电解质中的浓度随时间连续增加。当酸浓度达到预定的阈值时,向该体系中加入纯水从而重建初始的阳极电解质的酸浓度。添加的水增加了阳极电解质的总体积。因此,添加水后,在阳极电解质电路回路中进行排出。

[0079] 实践中,硫酸的最大阈值浓度根据下述实验观察确立:在给定的操作温度下,硫酸的电导率首先随浓度增加,然后达到最大值,随后再减少。酸的最高浓度(此时离子电导率再次与初始酸浓度时的电导率相等)用作阈值上限。例如,在 50°C,从电导率为 108.9S/m 的 30 重量%的硫酸开始,电导率增加至 33 重量%浓度的 109.75S/m,然后减少至在 60°C 时 36 重量% H_2SO_4 的 108.75S/m。因此,36 重量% H_2SO_4 可以选为切断值(cut-off value)。一旦达到切断值,加入水直到通过比重计测量的酸浓度再次达到 30 重量%。然后除去硫酸(30 重量%)的过量体积,并循环回工艺中(例如酸洗、酸压沥滤),或者其浓度可以进一步通过常见技术增加成浓硫酸,例如但不限于蒸发、减压或真空蒸发、机械蒸汽再压缩(MVR)、反渗透、透析等。

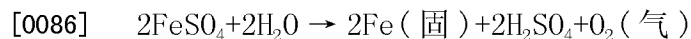
[0080] 在本发明的一个实施方式中,电解后,贫铁溶液通过添加绿矾补给,从而将总的铁浓度调节到合适的水平上,然后再循环进入电解池的阴极室中。

[0081] 可以理解的是,通过添加碳酸亚铁改变图 1 方法中的阴极电解质的 pH 值,如从 2.5 至 3.5,会引起任何不期望的三价铁阳离子作为不溶性的氢氧化铁($Fe(OH)_3$)而沉淀,从而形成可以通过过滤容易地连续除去的淤渣。

[0082] 在本发明方法的实施方式中,如图 2 所示,未经任何预先处理(如 pH 调节)将富铁金属硫酸盐溶液送入电化学车间(plant)。在该方法中使用的电解池设计(如图 4 所示)包括三个室:(i) 包括阴极的阴极室;(ii) 用于产生氧气的包括尺寸稳定的阳极的阳极室;和(iii) 通过阳离子交换膜与阴极室隔开的、以及通过阴离子交换膜与阳极室隔开的中央室。在一个实施方式中,该阴极室包括铁、钢、镍或钛板阴极。在阴极室内循环的阴极电解质包括硫酸亚铁饱和溶液(约 600g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),而阳极电解质包括约 30 重量%的硫酸。将阴极电解质的 pH 值调节至低于 6.0。在本发明的一个实施方式中,阴极电解质的 pH 值保持为约 1.0 至约 5.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持为约 1.5 至约 4.5。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 2.0 至约 4.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 2.5 至约 3.5。富铁金属硫酸盐溶液连续地流经中央室。电解期间(图 5),富铁金属硫酸盐溶液的二价铁阳离子迁移通过阳离子交换膜,并在镍、铁或钛阴极上还原成纯铁金属,而硫酸根阴离子迁移通过阴离子交换膜迁移至尺寸稳定的阳极,在此,水被氧化,由此产生新生氧气,留下水合氢阳离子,其与进入的硫酸根阴离子结合形成另外的硫酸。所涉及的电化学反应如下:

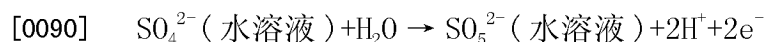
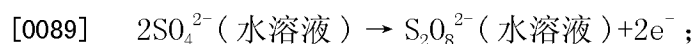


[0085] 因此,总反应为在阴极处产生铁金属,在阳极室产生氧和硫酸:



[0087] 还会发生下列副反应。

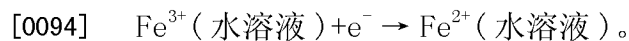
[0088] (1) 在阳极处,氧化硫酸根阴离子形成过硫酸根阴离子[例如过氧一硫酸根(SO_5^{2-})和过氧二硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)阴离子],其在高电流密度和低温下、阳极室中遭遇酸性过程时得到两种高度不稳定的过硫酸的针状沉淀[例如过氧一硫酸或卡罗酸(Caro's acid)(H_2SO_5)和过氧二硫酸或马歇尔酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)]:



[0091] (2) 在阴极处,产生氢气:



[0093] 以及还原阴极电解质中存在的痕量三价铁阳离子:



[0095] 在阴极侧,这些不利的副反应通过以下条件而最小化:保持阴极电解质的 pH 值高于约 0.5 且低约 6.0,并使用超电势高的阴极材料来放出氢阳离子,从而防止氢产生。在一个实施方式中在给定的电解条件下,本发明方法中使用的阴极材料的氢超电势(绝对值)大于等于铁的氢超电势。在本发明的一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持为约 0.5 至约 6.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 1.0 至约 5.0。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 1.5 至约 4.5。在本发明的另一个实施方式中,将阴极电解质的 pH 值保持在约 2.0 至约 4.0。因此,通过过滤可以连续除去产生的氢氧化铁沉淀。仅痕量的三价铁阳离子仍留在溶液中,与不溶性氢氧化物平衡。此外,在阴极室上方使用惰性氛围(如氮气)可以帮助防止二价铁阳离子的氧化。

[0096] 在阳极侧上,保持温度高于室温并限制阳极电流密度阻碍过硫酸的形成,从而确

保了高纯度硫酸的安全操作和制备。

[0097] 在本发明的一个实施方式中,电解在约 20°C 至约 80°C 的温度在恒电流控制下进行。在每槽的槽电压为从约 1.5 至约 5.0V 的条件下,总电流密度为约 200 至约 10000A/m²。在该具体的实施方式中,法拉第效率通常大于约 90%,平均比能耗为约 1.60 至约 5.33kWh 每千克铁。

[0098] 产生的氧气释放到大气中,或者通过常规方法回收。例如,如图 2 所示,其可以通过抽吸回收,并最终通过使其流经换热器而冷却,使其流经除雾器和若干浓硫酸喷雾塔(洗涤)而干燥。最后,干燥和冷却的氧气可以经压缩,由此方便运输或原地储存以在将来使用。

[0099] 在制备电沉积的铁金属板的实施方式中,这些板在电解结束时从阴极(一个或多个)(如钛、镍或钢阴极)以机械方式剥离。该铁金属板用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。

[0100] 在纯铁屑电沉积至转轴上的实施方式中,它们可以通过刮刀以机械方式从不良粘附的钛、镍或钢筒状阴极上连续地除去。收集的铁金属屑用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。可以接着进行粉碎处理以得到精细的铁金属粉末。

[0101] 在本发明的一个实施方式中,制备板、屑或粉末形式的富铁合金。该合金通常包括与铁金属共沉积的还原性金属元素。这种还原性金属元素的非限制性实例包括 Ni、Co、Cu、Cd、Sn、Mn、Cr 或 V。其他还原性金属元素在本领域中是已知的,并且在本领域技术人员的能力范围内。

[0102] 在本发明的一个实施方式中,将盐加入阴极电解质中以增加其电导性,盐的非限制性实例包括硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵。

[0103] 在制备精细铁粉的实施方式中,其可以通过剧烈循环阴极电解质以机械方式从不良粘附的钛、镍或钢阴极上连续地除去铁粉,并使用一个或多个串联的旋液分离器收集和/或使用安装在旋液分离器底流的永磁体收集。收集的铁金属粉用略成酸性的水充分漂洗以除去痕量的阴极电解质,并最终用硝酸钝化、用去离子水漂洗并在氮气氛下干燥。

[0104] 电解期间,硫酸根阴离子通过阴离子交换膜迁移至阳极,在此氧化水产生新生氧气,并将水合氢阳离子留在电解池的阳极室中。因此,硫酸在阳极电解质中的浓度随时间连续增加。当酸浓度达到预设阈值时,将纯水加入体系中,从而在阳极电解质中再次建立初始的硫酸浓度。添加水增加了阳极电解质的总体积。因此,添加水后,在阳极电解质电路回路中进行排出。

[0105] 实践中,硫酸的最大阈值浓度根据下述实验观察确立:在给定的操作温度下,硫酸的电导率首先随浓度增加,然后达到最大值,随后再减少。酸的最高浓度(此时离子电导率再次与初始酸浓度时的电导率相等)用作阈值上限。例如,在 50°C,从电导率为 108.9S/m 的 30 重量%的硫酸开始,电导率增加至 33 重量%浓度的 109.75S/m,然后减少至在 60°C 时 36 重量% H₂SO₄ 的 108.75S/m。因此,36 重量% H₂SO₄ 可以选为切断值(cut-off value)。一旦达到切断值,加入水直到通过比重计测量的酸浓度再次达到 30 重量%。然后除去硫酸(30 重量%)的过量体积,并循环回工艺中(例如酸洗、酸压沥滤),或者其浓度可以进一步通过常见技术增加成浓硫酸,例如但不限于蒸发、减压或真空蒸发、机械蒸汽再压缩(MVR)、

反渗透、透析等。

[0106] 在本发明的一个实施方式中,中央室通过添加富铁金属硫酸盐溶液而连续补给。注意到,流经中央室的富铁金属硫酸盐溶液的 pH 值在使用三室电解池进行电解前可以调节或者可以不调节。在另一个实施方式中,中央室可任选通过添加绿矾或任何其他合适的富铁原料而进一步补给(图 2)。

[0107] 本发明方法的许多参数可以如下文解释的那样变化。

[0108] 适用于本发明方法的阴极材料(整体使用或用作涂层材料)是具有最小化氢气产生的高氢超电势的材料。在本发明的一个实施方式中,在给定的一组电解条件下,该阴极材料的氢超电势大于等于纯铁的氢超电势。有利地,该阴极材料还允许剥离(如机械剥离)铁金属沉淀。合适阴极材料的非限制性实例包括铁、钢、镍、镍合金、钛(工业级的或高纯度的)、钛合金(如钛钪 ASTM grade 7)、锆(工业级的或高纯度的)、锆合金、锌(工业级的或高纯度的)、锌合金、镉(工业级的或高纯度的)、镉合金、锡(工业级的或高纯度的)、锡合金、铜(工业级的或高纯度的)、铜合金、铅(工业级的或高纯度的)、铅合金、铌(工业级的或高纯度的)、铌合金、金(工业级的或高纯度的)、金合金、汞或含汞的金属汞齐。

[0109] 适合用于本发明方法(整体使用或用作涂层材料)的阳极材料包括:

[0110] (1) 尺寸稳定的阳极,其用于产生 $[M/M_xO_y-A_2O_t]$ 类型的氧(DSATM-O₂),包括涂覆有混合金属氧化物(MMO)作为电催化剂的金属基材或基底金属 M,其中:

[0111] M 为高熔点金属或其具有阀作用性质(valve action property)的合金;其非限制性实例包括钛、钛合金、锆、锆合金、钎、钎合金、铌、铌合金、钽和钽合金;

[0112] M_xO_y 为阀金属(valve metal)的金属氧化物,其形成薄的和不渗透性的层以保护金属基材或基底金属;其非限制性实例包括 TiO₂、ZrO₂、HfO₂、NbO₂、Nb₂O₅、TaO₂ 和 Ta₂O₅;以及

[0113] A_2O_t 为贵金属、铂族金属(PGMs)的氧化物(其非限制性实例包括 RuO₂、IrO₂ 和 PtO_x)或金属氧化物(其非限制性实例包括 SnO₂、Sb₂O₅、Bi₂O₃)的电催化性氧化物;

[0114] (2) 导电陶瓷,如亚化学计量的氧化钛,如具有通式 Ti_nO_{2n-1}(n 为 ≥ 3 的整数)的 Magneli-Anderson 相;

[0115] (3) 包括尖晶石结构的 AB₂O₄ 导电氧化物,其中 A 选自 Fe(II)、Mn(II) 和 Ni(II);和 B 选自 Al、Fe(III)、Cr(III) 和 Co(III);

[0116] (4) 包括钙钛矿结构的 ABO₃ 导电氧化物,其中 A 选自 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 和 Ni(II),B 为 Ti(IV);

[0117] (5) 包括烧绿石结构的 AB₂O₇ 导电氧化物,其中 A 选自 Fe(II)、Mn(II)、Co(II) 和 Ni(II),B 为 Ti(IV);

[0118] (6) 碳基材料,其非限制性实例包括石墨、不渗透性石墨和玻璃碳;或

[0119] (7) 铅或铅合金,其非限制性实例包括纯铅(> 99.94 重量% Pb)、铅-银(0.25 ~ 0.80 重量% Ag)、铅-锡(5 ~ 10 重量% Sn)、铅-锑合金(4 ~ 6 重量% Sb) 和铅-锡锑(1 ~ 2 重量% Sb 和 3 ~ 4 重量% Sn)。

[0120] 有利地,在本发明方法中使用的阳极电解质组合物包括硫酸。在本发明的一个实施方式中,阳极电解质组合物包括的硫酸浓度从约 10 至约 60 重量%的硫酸。在本发明的另一个实施方式中,硫酸浓度包括约 30 重量%的硫酸。

[0121] 在本发明的涉及三室电解池的实施方式中,阴极电解质组合物的范围为从约 1 至

约 800g/L 的硫酸亚铁 (II) 七水合物。在本发明的涉及三室电解池的另一个实施方式中, 阴极电解质组合物包括约 600g/L 的硫酸亚铁 (II) 七水合物。在本发明的涉及三室电解池的再一个实施方式中, 阴极电解质的 pH 值保持在约 0.5 至约 6.0。在本发明的涉及三室电解池的再一个实施方式中, 阴极电解质的 pH 值保持在约 1.0 至约 5.0。在本发明的涉及三室电解池的再一个实施方式中, 阴极电解质的 pH 值保持在约 1.5 至约 4.5。在本发明的涉及三室电解池的再一个实施方式中, 阴极电解质的 pH 值保持在约 2.0 至约 4.0。

[0122] 在本发明的涉及三室电解池的实施方式中, 电解在约 20°C 至约 80°C 的温度进行。在本发明的涉及三室电解池的另一个实施方式中, 电解在约 30°C 至约 70°C 的温度进行。在本发明的涉及三室电解池的再一个实施方式中, 电解在约 50°C 的温度进行。

[0123] 在本发明的一个实施方式中, 阳极电解质和阴极电解质两者流速的范围均为从约 0.1 至约 100L/分钟。在本发明的另一个实施方式中, 阳极电解质和阴极电解质两者流速的范围均为从约 0.1 至约 50L/分钟。在本发明的另一个实施方式中, 阳极电解质和阴极电解质两者的流速均为约 2L/分钟。

[0124] 在本发明的一个实施方式中, 电解在约 50 至约 3000A/m² 的电流密度进行。该电流密度对于提供无树枝状沉积的铁有利。在本发明的另一个实施方式中, 电解在约 2500A/m² 的电流密度进行。

[0125] 在本发明的一个实施方式中, 电解在约 3000 至约 5000A/m² 的电流密度范围下进行。该电流密度对于铁屑的制备有利。在本发明的另一个实施方式中, 电解在约 4000A/m² 的电流密度进行。

[0126] 在本发明的一个实施方式中, 电解在约 5000 至约 10000A/m² 的电流密度范围下进行。该电流密度对于铁金属粉末的制备有利。在本发明的另一个实施方式中, 电解在约 7000A/m² 的电流密度进行。

[0127] 在本发明方法中使用的隔板可以为钝化的 (passive), 如常规隔膜隔板, 或活性的 (active), 如离子交换膜。在本发明的一个实施方式中, 阴离子和阳离子交换膜包括常规膜。

[0128] 电极间间隙还可以使用熟知的对欧姆降 (ohmic drop) 的作用而进行改变。在本发明的一个实施方式中, 电极间间隙为约 1mm 至约 100mm。在本发明的另一个实施方式中, 电极间间隙为约 2mm 至约 50mm。在本发明的另一个实施方式中, 电极间间隙为约 3mm 至约 25mm。在本发明的另一个实施方式中, 电极间间隙为约 4mm 至约 10mm。

[0129] 本发明进一步通过下文的非限制性实例进行解释。

[0130] 实施例 1

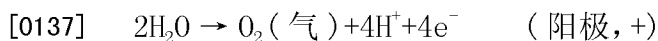
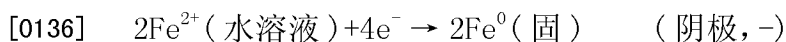
[0131] 制备富铁金属硫酸盐溶液和除去痕量三价铁阳离子。将来自钛颜料生产者的一批硫酸亚铁 (II) 七水合物, 也已知为绿矾, 用来制备合成溶液。将该材料溶解在去离子和脱气的水中。在可溶盐完全溶解后, 取样测量质量密度、总铁含量和三价铁阳离子的浓度。

[0132] 在确定三价铁阳离子后, 通过加入碳酸亚铁 (II) 或硫酸将溶液的 pH 值调节直至溶液的 pH 值达到 3.5。在此 pH 处, 任何痕量的三价铁以氢氧化铁的形式沉积, 随后通过过滤除去。然后将澄清的硫酸铁溶液酸化至 pH 为约 0.5 (在此 pH, 减缓空气氧化二价铁 (Fe²⁺) 成三价铁 (Fe³⁺) 的过程)。在溶液上方保持氮气覆盖, 以进一步防止任何空气氧化。小厘米 - 尺寸的聚丙烯球漂浮在溶液上有助于防止因蒸发引起的任何重要的水损失。

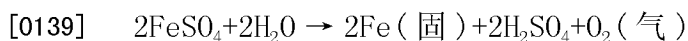
[0133] 实施例 2

[0134] 实施例 2a- 在 pH 1.4 和 50°C 电解富铁金属硫酸盐溶液。通过加入微量的 碳酸亚铁 (II) 将实施例 1 的富铁金属硫酸盐溶液的 pH 值调节至 1.4, 然后在电解池的阴极室内部循环。该电解池由板型电解池 (图 5) 与被阴离子交换膜隔开的两个室所构成。几何电极和膜表面积为 929cm² (1 平方英尺), 各电极和隔板之间的间隔为 1 英寸 (2.54cm)。该阴极室装有阴极板, 其由 CP 钛 (ASTM grade 2, RMI (Niles, OH) 供应) 制成。电解前, 通过将阴极浸入沸腾的草酸 (10 重量% H₂C₂O₄) 中而对其进行化学蚀刻, 然后用去离子水彻底漂洗, 直到没有痕量的酸残余。该阳极室装有尺寸稳定的 TiR- 200®型阳极 (DSA™-O₂) (由 Eltech Systems (Chardon, OH) 供应), 其由涂覆有高荷载量的二氧化铱 (IrO₂) 的 CP 钛板 (基材) 构成 (Ti/IrO₂), 二氧化铱 (IrO₂) 用作促进氧气产生的电催化剂。

[0135] 在回路中循环的阳极电解质由 30 重量%硫酸水溶液和余量的去离子水构成。电解在总电流密度 (overall current density) 为 700A/m² 以恒电流方式进行。操作温度为 50°C, 阴极电解质和阳极电解质两者的流速均为 2L/ 分钟。在所使用的电流密度处, 测量的总槽电压为 3.25V。电解期间, 纯铁金属沉积在阴极处, 而硫酸根阴离子通过渗透性阴离子交换膜迁移至阳极室, 在此水在阳极表面上被氧化成氧气, 同时产生水合氢阳离子。所涉及的电化学反应如下:



[0138] 因此, 总反应为在阴极产生铁金属, 在阳极室中产生氧和硫酸:



[0140] 在连续电解 2 小时后, 关闭电源并打开电解池。经电沉积的光滑的灰色薄板容易通过机械方式从钛阴极上剥离。测量的质量为 129g。对块状样品 (bulk sample) 进行最终化学分析, 其由 99.99 重量%的铁构成。评估的法拉第电流效率为 95%, 在 700A/m² 的比能耗为 3.47kWh 每千克纯铁。

[0141] 实施例 2b- 在 pH 2.8 和 60°C 电解富铁金属硫酸盐溶液。通过加入碳酸亚铁 (II) 将实施例 1 的富铁金属硫酸盐的 pH 值调节至 2.8 (从而不支持氢气的产生), 然后在上文描述的实施例 2a 中的电解池的阴极室内部进行循环。操作温度为 60°C。电解在总电流密度为 1000A/m² 以恒电流方式进行。在所使用的电流密度处, 测量的总槽电压为 3.50V。在连续电解 2 小时后, 亮的、光滑的电沉积材料通过机械方式容易地从钛阴极上剥离。测量的质量为 190g。对样品进行最终化学分析, 确定其由 99.99 重量%的铁构成。评估的法拉第电流效率为 98%, 在 1000A/m² 的比能耗为 3.42kWh 每千克纯铁。

[0142] 实施例 2c- 在 pH 3.5 和 25°C 电解富铁金属硫酸盐溶液。通过加入碳酸亚铁 (II) 将实施例 1 的富铁金属硫酸盐的 pH 值调节至 3.5 (从而不支持氢气的产生), 然后在上文描述的实施例 2a 中的电解池的阴极室内部进行循环。操作温度为 25°C。电解在总电流密度为 300A/m² 以恒电流方式进行。在所使用的电流密度处, 测量的总槽电压为 2.90V。在连续电解 2 小时后, 亮的、光滑的电沉积材料通过机械方式容易地从钛阴极上剥离。测量的质量为 55g。对样品进行最终化学分析, 确定其由 99.99 重量%的铁构成。评估的法拉第电流效率为 95%, 在 300A/m² 的比能耗为 2.93kWh 每千克纯铁。

[0143] 实施例 3

[0144] 使用三室电解池电解富铁金属硫酸盐溶液。通过加入碳酸亚铁(II)将实施例1的富铁金属硫酸盐的pH值调节至1.4,然后在三室电解池的中央室内部循环。该电解池由板型电解池(图4)与被阴离子交换膜和阳离子交换膜隔开的三室构成。几何电极和膜表面积为 929cm^2 (1平方英尺),各电极和隔板之间的间隔为1英寸(2.54cm)。各膜之间的间隔为1英寸(2.54cm)。

[0145] 阴极室装有阴极板,其由CP钛(ASTM grade 2, RMI(Niles, OH)供应)制成。电解前,通过将阴极浸入沸腾的草酸(10重量% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)中而对其进行化学蚀刻,然后用去离子水彻底漂洗,直到没有痕量的酸残余。

[0146] 阳极室装有尺寸稳定的TiR-200®型阳极(DSA™-O₂)(由Eltech Systems(Chardon, OH)供应),其由涂覆有高荷载量的二氧化铱(IrO₂)的CP钛板(基材)构成(Ti/IrO₂),二氧化铱(IrO₂)用作促进氧气产生的电催化剂。

[0147] 在阴极室内的回路中循环的阴极电解质由600g/L硫酸亚铁(II)七水合物水溶液(pH 1.4)组成,而在阳极室内的回路中循环的阳极电解质由30重量%硫酸水溶液和余量的去离子水组成。

[0148] 电解在总电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$ 时以恒电流方式进行。操作温度为 50°C ,阴极电解质、阳极电解质和富铁溶液的体积流速为2L/分钟。在所使用的电流密度处,所测量的总槽电压为3.90V。

[0149] 电解期间,来自富铁金属硫酸盐溶液的二价铁离子穿过阳离子交换膜,并且纯铁金属沉积在阴极处。硫酸根阴离子通过渗透性阴离子交换膜迁移至阳极室,在此水在阳极表面处被氧化成氧气同时产生水合氢阳离子。

[0150] 在连续电解2小时后,关闭电源并打开电解池。电沉积的亮的铁金属通过机械方式容易地从钛阴极上剥离。测量的质量为184g。评估的法拉第电流效率为95%,在 $1000\text{A}/\text{m}^2$ 的比能耗为3.94kWh每千克纯铁。

[0151] 下表1中总结了实施例2a、2b、2c和3中进行的电解实验的结果和特性。

[0152] 表1:电解实验的结果和特性

[0153]

	实施例 2a	实施例 2b	实施例 2c	实施例 3
阴极电解质的 pH 值 (25°C)	1.4	2.8	3.5	1.4
阴极电解质的温度 (°C)	50	60	25	50
电解池设计 (# 室)	2	2	2	3
阴极电流密度 (A/m^2)	700	1000	300	1000
槽电压 (U_{cell}/V)	3.25	3.50	2.90	3.80
法拉第电流效率 (%)	95	98	95	95
铁的比能耗 (kWh/kg)	3.470	3.420	2.930	3.800

[0154] 应当理解的是本发明并不受限于上文所述的构造和部分的的应用。本发明可具有其他实施方式并能以不同方式操作。还可以理解的是,本文使用的短语或术语是出于描述性目的而不是限制性目的。因此,尽管本发明已经通过上文的诠释性实施方式进行了描述,但是其可以在不偏离所附权利要求的精神、范围或性质的条件下进行改变。

[0155] 参考文献

[0156] 1. Fisher, F. Process for the manufacture of ductile electrolytic iron -US patent 992,951 issued on May 23, 1911.

[0157] 2. Cleaves, H. E. ;and Thompson, J. G. The Metal Iron. Part 1-Preparation of High Purity Iron, Chapter 1 and 2, pages 3-60. Alloy of Iron Research Monograph Series, McGraw-Hill, New York (1935).

[0158] 3. Burges, C. F. Trans American Electroplaters Society 5, 201 (1904).

[0159] 4. Cowper-Coles, S. O. An improved process for the production of Iron by electrodeposition-British Patent 191028226 (Issued December 5, 1910)

[0160] 5. Mostad, E. , Rolseth, S. and Thonstad, J. Electrowinning of iron from sulphate solutions. Hydrometallurgy, 90 (2-4) 213-220 (2008).

[0161] 6. Lahitte, C. ;Hita, A. ;Schneider, H. ;Durand, G. ;Pareau, D. and Stambouli, M. Regeneration by liquid-liquid extraction of acids from aqueous solutions containing metals (WO 02081779 A2).

[0162] 7. Cardarelli, F. Materials Handbook :a Concise Desktop Reference. Second Edition. Springer London, New York, pages 556-590 (2008).

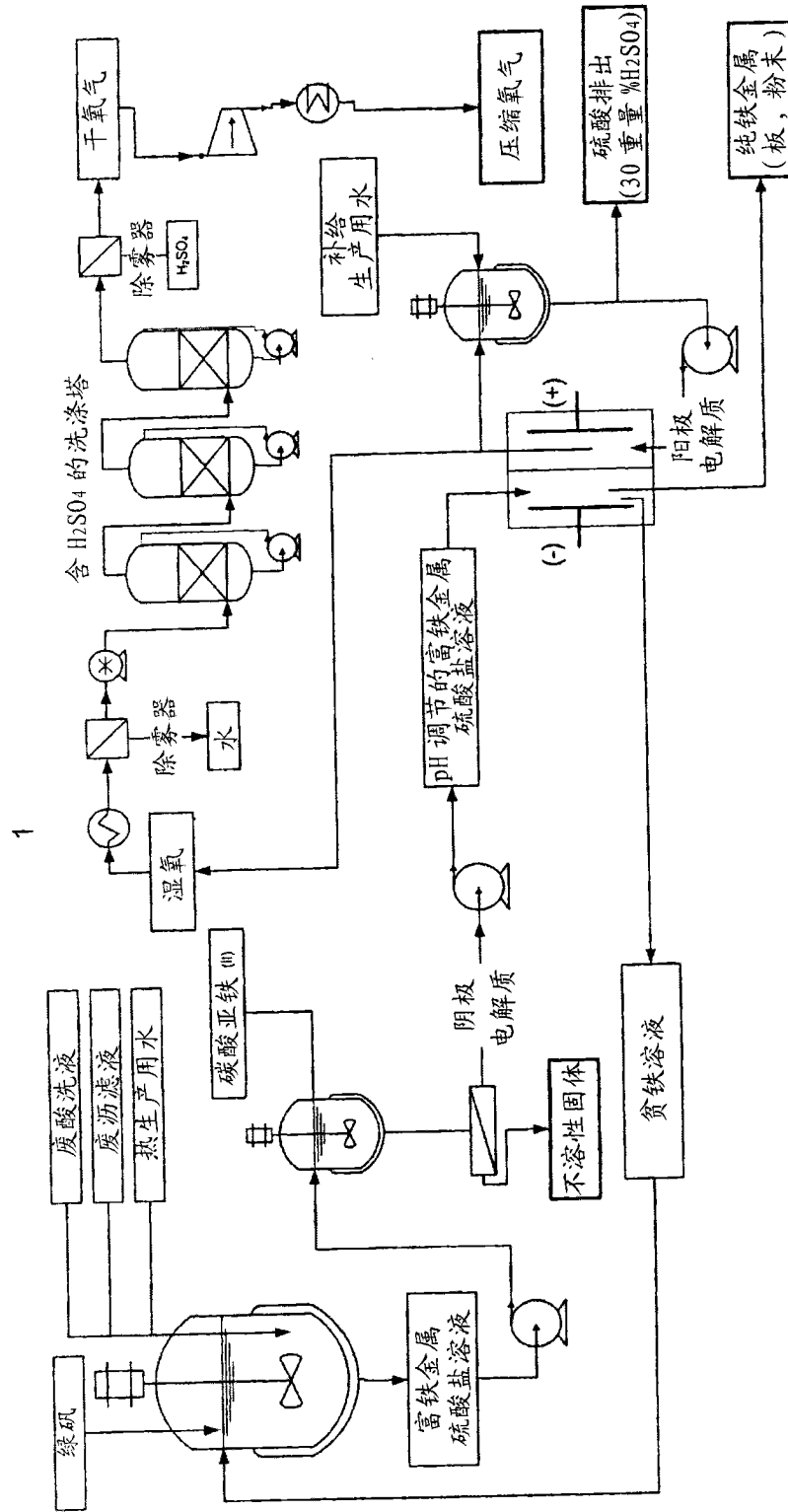


图 1

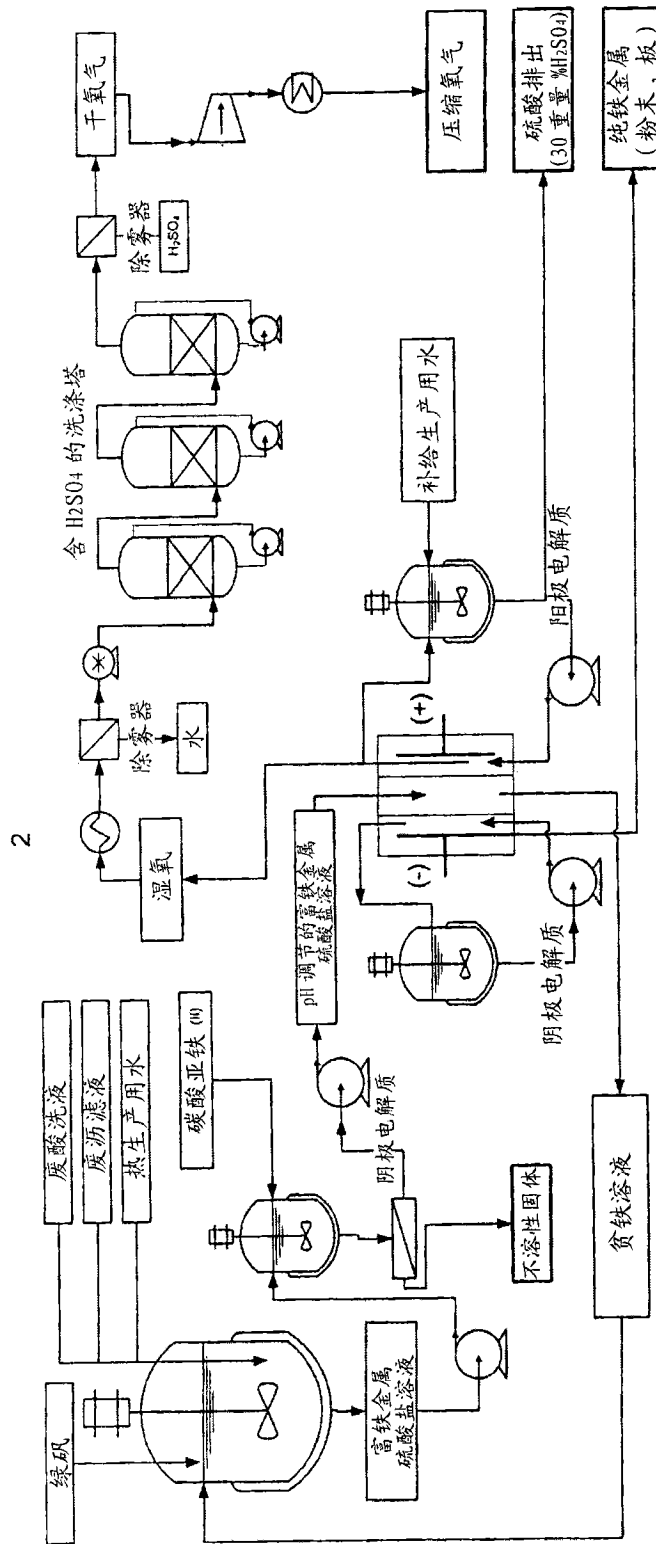


图 2

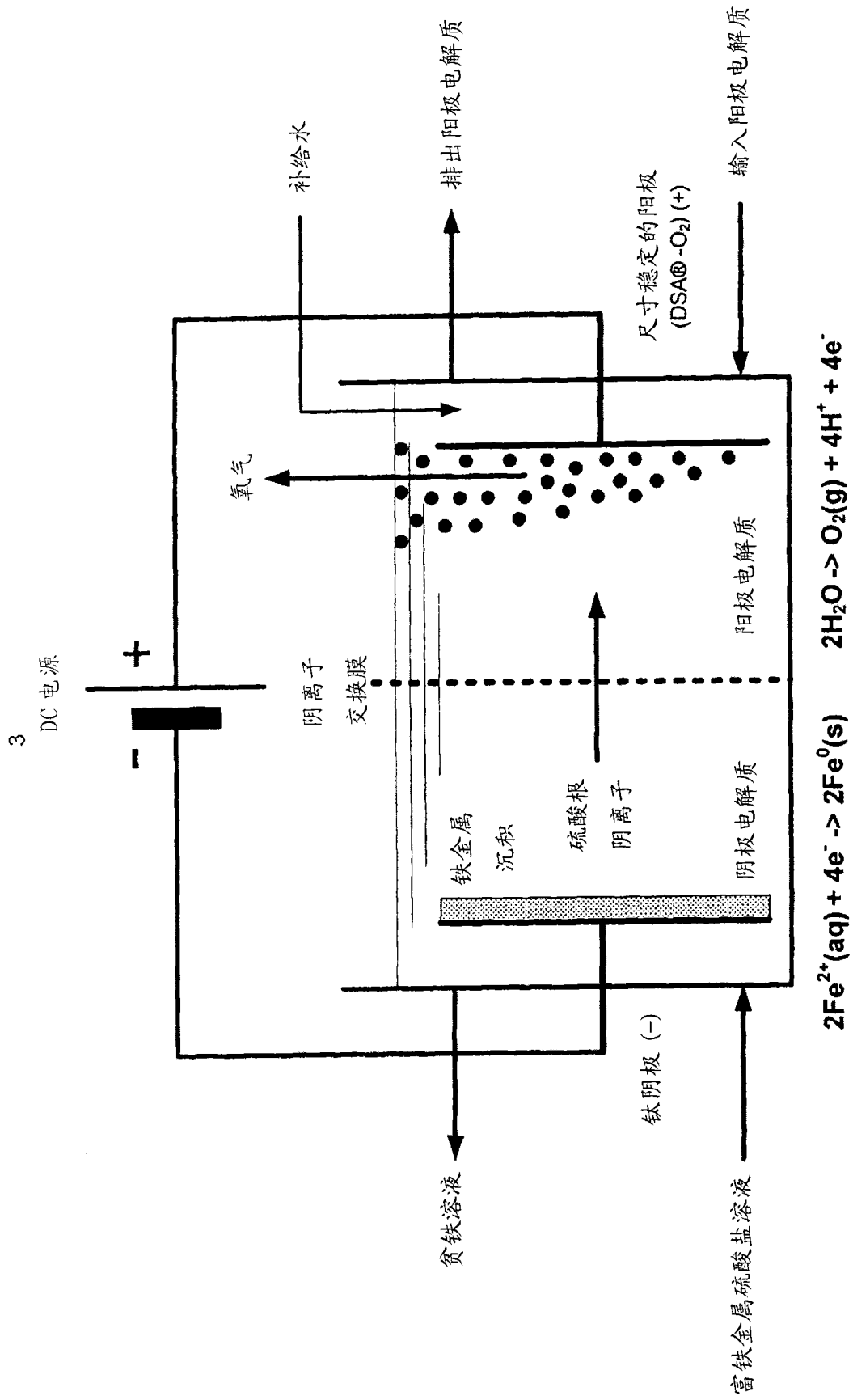


图 3

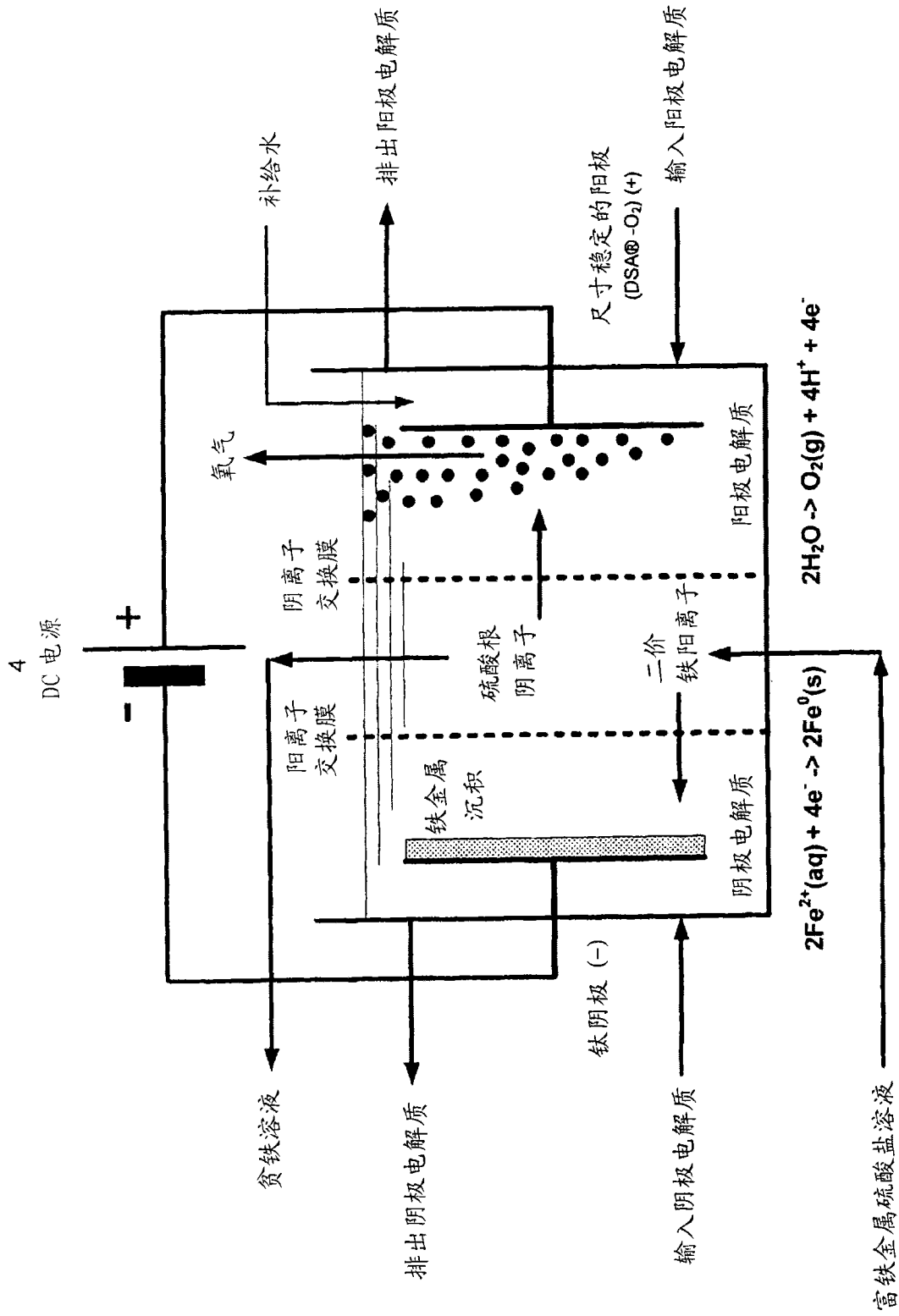


图 4

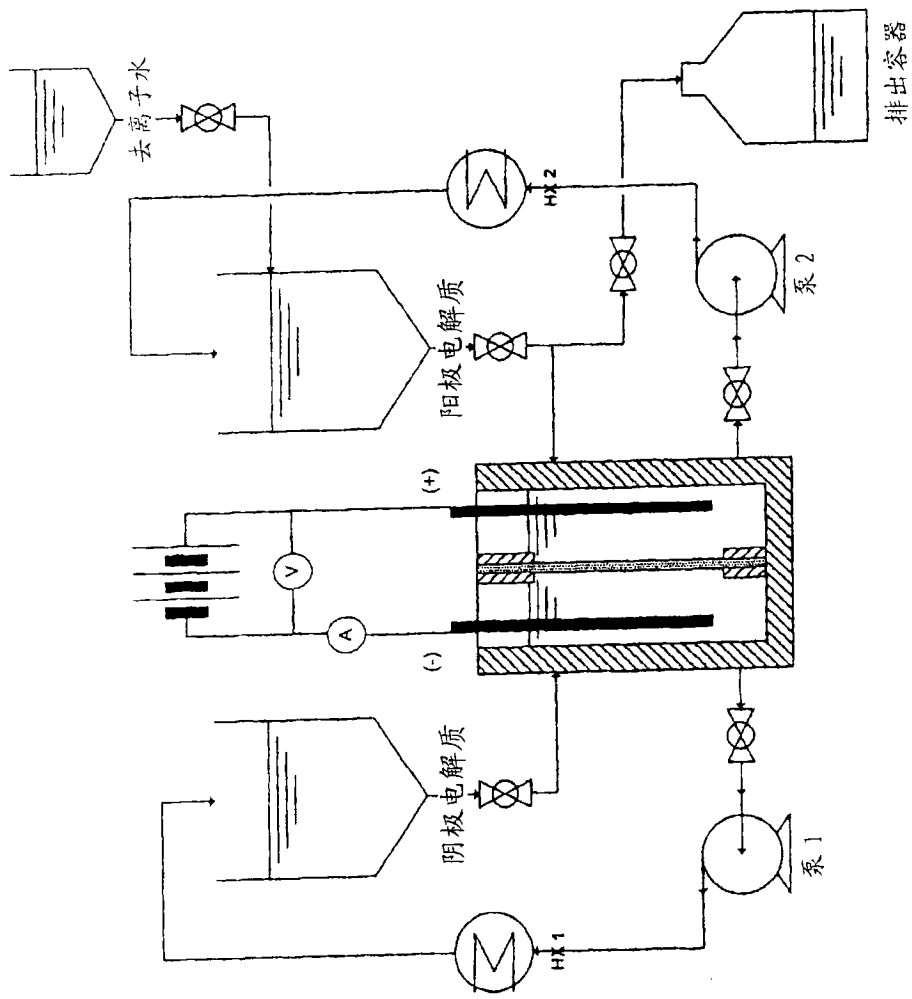


图 5