

DIANJIYONGYANGJI

●周雍茂 译●郑蒂基 校
●中南工业大学出版社

电积用

DIANJIYONGYANGJI

阳极

DIANJIYONGYANGJI

电 积 用 阳 极

周雍茂 译

责任编辑：王锡范

插图编辑：刘楷英

*

中南工业大学出版社出版发行

湘潭大学印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本：787×1092 1/32 印张：4.3125 字数：97 千字

1991年4月第1版

1991年4月第1次印刷

印数： 0001—1000

*

ISBN 7-81020-344-4/O·055

定价：1.85元

序 言

金属硫酸盐溶液电积开始几乎全部使用铅或铅合金阳极。这些阳极虽已证明令人满意，但还存在一些问题，尤其是阳极腐蚀为硫酸铅，在槽内形成极泥并污染阴极。其它的缺点是它们的导电性比较低以及只具有中等的机械强度。尽管许多人一直致力于研究这些问题，但至今还没有找到一个真正理想的方案。因此，寻找改进铅阳极或非铅的代用品阳极的工作仍在继续进行。

铅-钙合金已为铜的溶剂萃取-电积过程广泛采用。在电积过程中，铅-钙合金只产生少量的极泥，但总的来说仍然不能令人满意。最主要的缺点是难于生产均匀的铸件，从而导致安装的阳极多达20%的过早失效，因此还需要继续研究以便更好地控制这些铸造电极的性能。

钛涂层阳极在氯碱工业中的巨大成功促使许多研究者将DSA技术应用于金属电解过程，但廉价的铅代用品至今尚未出现。在提高阴极质量、降低能耗以及设计出全然不同的电解槽等方面的种种希望仍将继续促进这一领域的研究工作。

其它的研究工作在于考虑利用阳极产出诸如三价铁或三氧化硫等化工副产品，以降低能耗。这些设想虽然还没有工业应用，但毫无疑问将是今后进一步研究的有代表性领域。

本文集搜集的论文都致力于这些主题，包括目前范围比较宽的有关金属电积阳极的研究工作，本文集继1982年开始的惯例，录用了AIME年会上由AIME冶金学会主办的电解过程会议的论文。我们希望这些论文与由

P.D.Parker编辑的第一本书——《氯化物电冶金》一起为从事金属水溶液电积的冶金学家和科技工作者增添有用的藏书。

编者感谢作者们为撰写论文和满足出版截止日期的要求所付出的努力。非常感激冶金学会总部的John Ballance 和 Elizabeth Luzar以及冶金学会出版委员会的 John Cigan 所作出的贡献。最后我们需要感谢 Dremco 的 Dee Robinson 和 St.Joe 矿业公司的 Vivian Webster 为准备这本书的出版所作的秘书和打印工作。

D.J.Robinson

S.E.James

一九八四年一月

目 录

氯酸盐氧化—电积过程中一个可供利用的阳极 反应.....	(1)
利用气体喷吹从含铁的硫酸浸出液中直接电积铜 的电化学特性.....	(17)
柯明科锌电积的阳极技术.....	(47)
用作电积阳极的铅合金冶金学.....	(62)
锻造的铅-钙-锡电积阳极.....	(72)
金属电积中的氧电极.....	(82)
用于铜电积的电催化阳极.....	(93)
用于各种金属电积过程的钛涂层电极的优 越性.....	(103)
金属电积中的烧结钛阳极.....	(119)

氯酸盐氧化—电积过程 中一个可供利用的阳极反应

G.R.Smith 和 W.R.Thompson

提 要

美国矿务局进行的研究表明, 锌或铜的电积可与高氯酸钠的电化学生产结合起来, 以达到显著降低电解能耗的目的。采用相应的电积和电化学生产所使用的典型的电流密度和温度范围, 对每个半电池反应均可获得90%以上的电流效率。分隔两个半电池的阳离子选择性渗透膜表现出较高的效率, 电解过程中只有少于4%的阳极液和阴极液相互扩散。

引 言

为了用湿法冶金方法从复杂低品位矿石中更有效地回收金属, 需要采用新的技术。这种需要使人们对于采用非水氧化 ($Eh^\circ = 1.23V$) 的阳极反应的硫酸盐电积体系产生了越来越大的兴趣。近年来, 对用低电位反应, 如用 SO_2 氧化为 H_2SO_4 ($Eh^\circ = 0.17V$)^[1-3]、 H_2 氧化为 H^+ ($Eh^\circ = 0.0V$)^[7-9] 或 C 氧化为 CO_2 ($Eh^\circ = 0.2V$)^[10, 11] 取代水的氧化反应给予了较多的注意, 但很少注意到用于工业电化学生产过程中的阳极反应。在电积过程中, 这些取代反应的固有优点在于能更有效的利用电解的总能量而不是因为降低了

阳极电位。从本质上说，是消除了不经济的水电解反应而代之以有益的电积和电化学反应。

作为电积过程中的阳极替代反应，已被研究过的有 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 的电化学反应 ($Eh^\circ = 1.21\text{V}$)。已有人对从净化过的硫酸盐浸出液中同时回收锌和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 进行了专门的研究^[12, 13]。尽管对 pH 值、电流密度、金属浓度和温度等参数需要仔细地控制，但所报道的结果仍然是有希望的。

前面提到的在硫酸盐电积体系中采用替代阳极反应的研究，通常是在没有薄膜或隔膜分隔半电池反应的条件下进行的。本文论述了借助阳离子选择性渗透膜将氯酸钠氧化为高氯酸钠的电化学半电池反应 ($Eh^\circ = 1.19\text{V}$) 与硫酸盐电积的半电池反应结合起来的可能性，评价了薄膜的性能、电流密度、温度以及阳极液酸度对电解池操作的影响。

文献中还没有发现关于这种类型的电积-电化学组合电解池的专门参考文献。不过可以预见，这种电解池将会得到实际应用，因为正在扩大采用 NaClO_4 为原料来制备作为固体燃料火箭推进剂的高氯酸铵。同时，仍在继续应用 NaClO_4 以制备用于军事信号装置的高氯酸钾。此外， NaClO_4 还可能应用于海洋采矿及回收作业。在此，海水将为生产 NaClO_3 所用的氯化钠原料提供直接的来源。

文献 [14] 给出了关于电积技术最新进展的述评。文献 [15~19] 讨论了 NaClO_4 的电化学生产。

实 验

电解池

本研究所用的长方形试验电解池示意图见图 1。电解池

用聚丙烯塑料制成，容量为180ml。阳离子选择性渗透膜厚0.38mm，是可以从市场上买到的非均质性隔膜，由磺化苯乙烯交换树脂涂附在惰性聚烯烃织物上形成，它将电解池分隔成两个大小相等的阳极室和阴极室。这种薄膜在1.0N NaCl 溶液中的电阻率为 $6\Omega\cdot\text{cm}$ ，承受电流的膜面积为 0.27dm^2 。

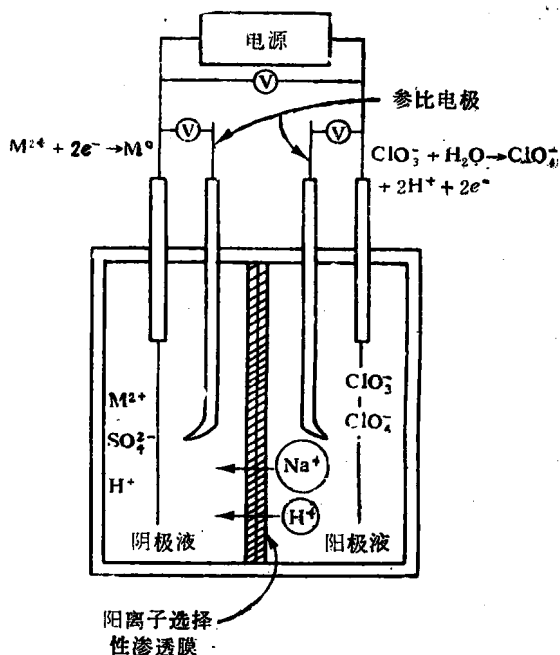


图1 电解池示意图
(M^{2+} 为 Zn^{2+} 或 Cu^{2+})

锌电积时阴极材料为铝片，铜电积试验时则用不锈钢片作阴

极。暴露的阴极面积恒定为 0.2dm^2 。光滑的铂阳极面积可在 $0.04\sim 0.2\text{dm}^2$ 范围内调节，以便当阴极电流密度在 $3\sim 10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 范围内变化时，相应的阳极电流密度保持在 $10\sim 20\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 。两个电极垂直放置在各半电池的中央，相距 50mm ，且与隔膜平行。每个半电池的电位都是相对于 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ (3M KCl) 微电极测量的。 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极装于可在膜壁与电极表面之间转动的鲁金毛细管中。所描述的电位值均相对于标准氢电极，假定其电位值以 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极作参考时为 -0.210V 。恒电流直流电源为电解池提供可控制的电流。电压和总电量分别用长形图表记录仪和库仑计记录。阳极液和阴极液的温度可通过将电解池部分浸入恒温水浴中来控制。

溶液

锌电积的阴极液是 2.1M ($137\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Zn^{2+} (以 ZnSO_4 形式) 和 1M ($98\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) H_2SO_4 ，而铜电积的阴极液是 1M Cu^{2+} (以 CuSO_4 形式) 和 1M H_2SO_4 。阳极液由 4.7M NaClO_3 和 1.6M NaClO_4 组成。在某些试验中，用高氯酸代替 NaClO_4 。

分析与计算

在电解试验前、试验过程中以及试验结束后，分别对阳极液和阴极液取样进行分析以得到阳极电流效率并计算膜的效率。溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的浓度是用标准的容量法、重量法、分光光度法以及电位滴定法等分析方法确定的。锌和铜电积的电流效率根据阴极沉积物的重量计算。

结 果 与 讨 论

电积-电化学电解池运行所得数据提供了如下资料：(a) 每个半电池在兼容的电流密度和温度下同时工作所要求的条件；(b) 电解能耗；(c) 实现阳极液与阴极液物理分离和电接触的阳离子选择性渗透膜的效率。所研究的电解池中的反应的典型极化曲线如图 2 所示。在 NaClO_3 氧化成 NaClO_4 的阳极反应中，当电流密度低于 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时，反应动力学格外有利于水的电解。锌和铜电积的最大电流密度主要受电解液中

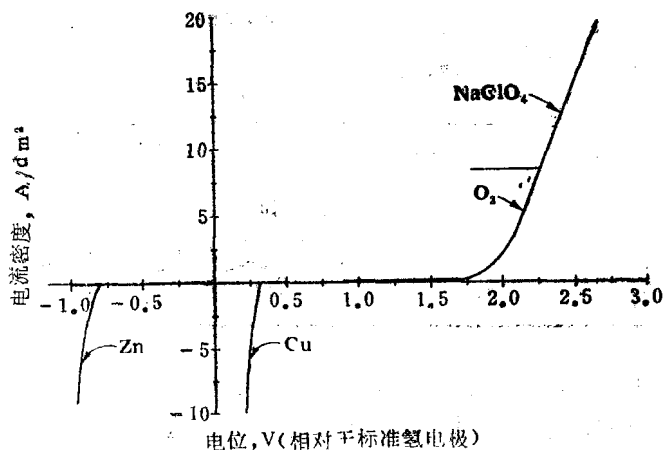


图 2 锌电积、铜电积和 NaClO_3 生产的典型极化曲线

金属离子浓度和搅拌强度的制约，但通常低于 NaClO_3 氧化为 NaClO_4 反应的最大电流密度。因此，为了在理想的电流密度下操作每个半电池，要减小相对于阴极面积而言的阳极

面积。但是，为了尽量缩小电极面积的差别，以避免不切实际的电解池几何结构，应使两极的电流密度尽可能一致。

电流密度、温度、电流效率

锌电积 表1的数据证明两个半电池的組合是兼容的，它们可以在与单独的工业电解池相类似的电解液温度和电极电流密度下有效地运行。在 50°C 、且电解池的阴极和阳极电流密度分别控制在 $4\sim 10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 和 $10\sim 20\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的条件下操作时，产出锌和 NaClO_4 的电流效率均高于90%，图3

表1 $\text{Zn}-\text{NaClO}_4$ 组合电解与工业电解槽操作
参数和电流效率的比较

电解池	温度, $^{\circ}\text{C}$	电流密度, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$		电流效率, %	
		电积	NaClO_4 生产	电积	NaClO_4 生产
工业锌电积 ^[20, 21]	35~40	4~10	—	85~93	—
工业 NaClO_4 生产 ^[15]	30~60	—	15~45	—	80~95
$\text{Zn}-\text{NaClO}_4$ 组合电解	50	4.5~ 10	10~20	92~97	90~92

展示了在 4 、 6.5 及 $10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下、阴极液采用中等强度的机械搅拌时产出的电锌照片。在这些实验中，没有使用工业上为改进锌的物理性能而采用的电解添加剂。在 $6.5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 电流密度下所得锌的质量与单独的电积电解池操作所得锌的质量相类似。

在最高的电流密度下得到了满意的沉积物，从而表明 Zn 和 NaClO_4 半电池在 $10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的相同电流密度下组合的可能性。在工业电解池中，为了在 $10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下最有效

地电积锌, Zn^{2+} 和 H_2SO_4 的浓度必须分别增大到约 $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 在 $10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下生产 NaClO_4 则需要小心地控制电解液成分, 以避免由于水的氧化而过份地降低电流效率。当阴极和阳极电流密度分别为 6.5 和 $10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时, 组合电解池的运行可以重复地获得满意的结果, 看来这是最实际的电流密度匹配。

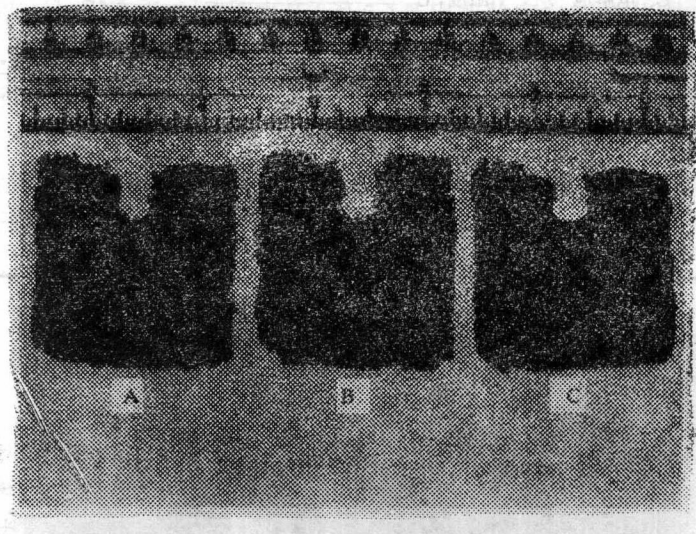


图3 电锌照片
电流密度($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$): (A) 4; (B) 6.5; (C) 10

铜电积 当铜电积与 NaClO_4 生产在 50°C 下组合时, 所得阳极和阴极反应的电流效率均高于 90% (表 2)。与锌电积相比, 这种组合的电流密度不易兼容, 因为在通常的传质条件下铜电积的实际电流密度不会超过 $3\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 。图 4 表明, 组合电积-电化学电解池在 3 、 4.5 和 $6.5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下所得铜的质量随着电流密度增大而降低。没有进行过在高于

$3\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下改进电积层质量的研究, 不过文献中提到了采用强制对流的办法以减小扩散层的厚度从而使电流密度有效地增大达10倍的可能性^[23-26]。

表2 Cu-NaClO_4 组合电解与工业电解槽操作参数和电流效率的比较

电解池	温度, $^{\circ}\text{C}$	电流密度, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$		电流效率, %	
		电积	NaClO_4 生产	电积	NaClO_4 生产
工业铜电积 ^[21, 22]	35~55	1.5~3.2	—	98~99	—
工业 NaClO_4 生产 ^[15]	30~60	—	15~45	—	80~95
Cu-NaClO_4 组合电解	50	3.0~6.5	10~15	94~98	90~93

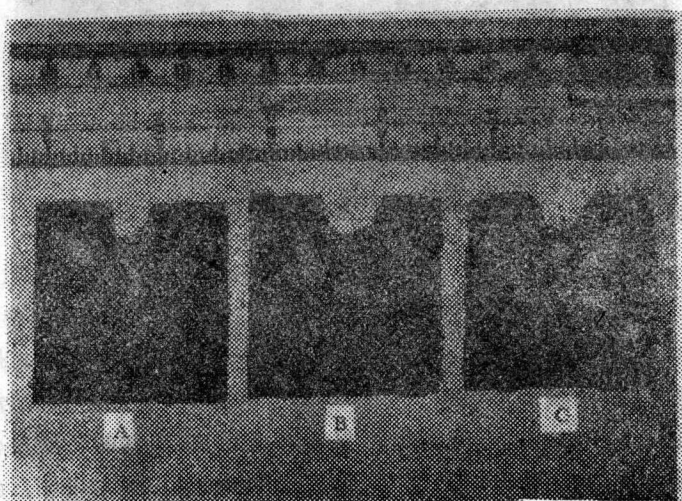


图4 电铜照片

电流密度($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$): (A) 3; (B) 4.5; (C) 6.5

电解能量

锌电积 图5表明锌电积与 NaClO_4 的电化学生产结合起来可使槽电压降低55%。若采用的阴极和阳极电流密度分别为 $6.5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 和 $15\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$,则组合电解池的槽电压为 4.5V ;与此相比,在以水电解作为一个电池反应进行工业形式操作时,两电解池的槽电压之和为 9.90V 。单独的锌电积和 NaClO_4 生产的槽电压(图5)是用实验室电解槽分别在 6.5 和 $15\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下得到的。阳离子隔膜对组合电解池槽电压的贡献仅为 0.18V 。组合电解池中每个半电池所消耗的能量根据测得的半电池电位(相对于标准氢电极)加上50%的膜电压来确定,并且要与单独操作的电解池的槽电压进行比较。据此,锌电积的能耗由 $3.43\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降

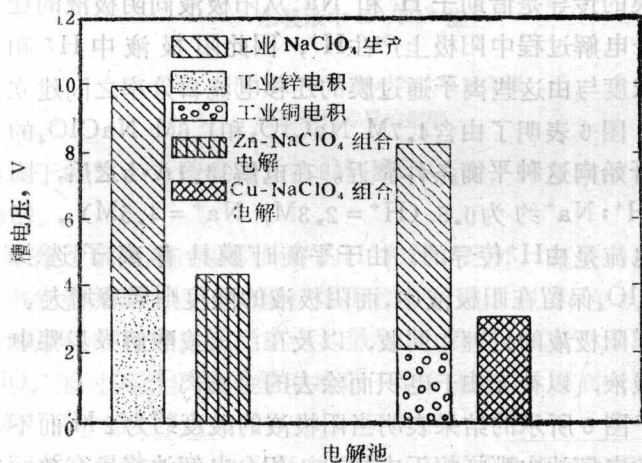


图5 工作电解槽与组合电解池
槽电压的比较

到 $1.14\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，而 NaClO_4 生产的能耗则由 $2.97\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $1.32\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

铜电积 图5还表明，铜电积与 NaClO_4 生产结合起来时，槽电压可降低64%。若采用的阴极和阳极电流密度分别为3和 $15\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，则组合电解池的槽电压为 2.95 V 。与此相比，单独的电解池的槽电压之和为 8.23 V ，阳离子隔膜对槽电压的贡献为 0.21 V 。铜电积的能耗从 $2.00\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $0.24\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，而 NaClO_4 生产的能耗从 $2.97\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $1.32\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与和锌电积组合时相同。

隔膜

两个半电池的物理分离和它们之间的电接触，是用类似于电渗析电解池中所用的阳离子隔膜实现的（图1），电流通过隔膜的传导是借助于 H^+ 和 Na^+ 从阳极液向阴极液的迁移。由于电解过程中阳极上产生 H^+ ，因此阳极液中 H^+ 和 Na^+ 的浓度与由这些离子通过膜的迁移电流百分率之间建立起平衡。图6表明了由含 4.7 M NaClO_3 和 1.6 M NaClO_4 的阳极液开始向这种平衡条件靠近。在电解 $18.1\text{ A}\cdot\text{h}$ 之后，阳极液中 $\text{H}^+:\text{Na}^+$ 约为0.5（ $\text{H}^+=2.3\text{ M}$ ， $\text{Na}^+=4.5\text{ M}$ ），约95%的电流是由 H^+ 传导的。由于平衡时膜具有离子选择性， NaClO_4 保留在阳极液中，而阴极液的酸度则显著增大。这就便于阳极液的处理和回收，以及在浸出或酸解吸步骤中利用阳极液，以补充由于电积而除去的金属离子。

由于图6所示的结果表明当阳极液的酸度约为 2 M 而不是象工业电解池中那样接近中性时，组合电解池将最有效而且最切合实际地运行，因此还测定了高酸度条件对阳极电流效率和阳极液稳定性的影响。若使用初始浓度为 4.7 M

NaClO_3 和 1.6M HClO_4 的阳极液代替 4.7M NaClO_3 和 1.6M NaClO_4 的阳极液, 并与锌电积结合起来, 则在 $15\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的电流密度下, 电解过程阳极反应的电流效率仍

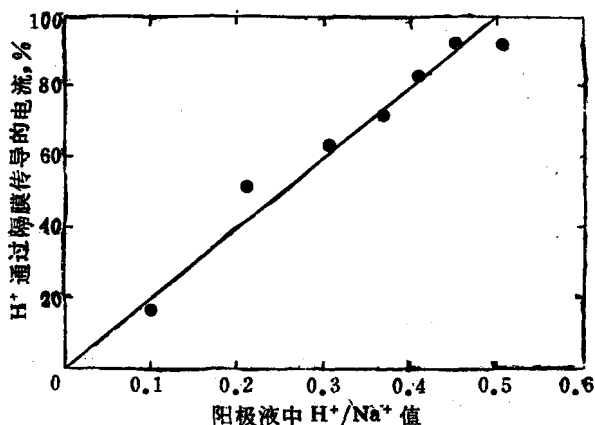


图6 阳极液中 H^+ 与 Na^+ 的比值对电流
通过隔膜传导的影响

然大于90%。当酸度高达 7.8M HClO_4 时, 阳极液照样保持稳定。

除了确定通过隔膜传导的 H^+ 和 Na^+ 之外, 还进一步研究了其它有关离子通过隔膜扩散的程度。表3说明在 $2.3\text{A}\cdot\text{h}$ 电解过程中几种离子的离子扩散程度。 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 通过隔膜扩散的程度均低于它们起始浓度的1%, 而 SO_4^{2-} 的扩散约为3.7%。

在组合的电积-电化学电解中, 阳离子选择性渗透膜表现出良好的稳定性, 已成功地用于电解长达280小时, 相当于 $325\text{A}\cdot\text{h}$ 的电量通过了隔膜。

表3 电解过程中的离子扩散

离 子	阳极液浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		阴极液浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		扩散量占起始值的百分数, %
	起始值	最终值	起始值	最终值	
Cu^{2+}	0	0.3	60	30	0.50
Zn^{2+}	0	0.8	140	110	0.57
ClO_3^-	392	350	0	1.7	0.43
ClO_4^-	167	209	0	1.6	1.0
SO_4^{2-}	0	11.0	300	289	3.7

结 语

为了更有效地利用电解能量, 将电积与高氯酸钠的电化学生产结合起来, 实验室研究得出如下结果:

1. 每个半电池都能在兼容的电流密度和温度下同时进行, 而不会降低反应的电流效率。
2. 与单独运行的电解槽的槽电压之和相比, 组合电解池的电解电压可降低60%以上。
3. 阳离子选择性渗透膜可用来有效地分离阳极液和阴极液。
4. 当阳极液酸度接近2M时, 氢离子通过隔膜传导的电流百分率比钠离子大得多。因此, 高氯酸钠产品可以保留在阳极液中, 以便处理和回收; 阴极液的酸度增大, 可用于金属离子的再生步骤。