

· 研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2003)01-0093-05

从废铁屑电解制备纯铁及其腐蚀特性

曹为民*, 印仁和, 严惠根, 叶志强

(上海大学理学院化学系, 上海 200436)

摘要: 以工业废铁屑作原料制备高纯度电解铁, 并优化了在氯化物溶液中的电解工艺条件, 所得样品纯度最高可达到 99.983%。通过 SEM 断面形貌观察, 该电解铁样品非常致密。交流阻抗及腐蚀速率测定表明, 电解铁的纯度越高, 其耐腐蚀性能越好。

关键词: 纯铁; 电解制备; 腐蚀特性; SEM

中图分类号: TF 111.52; TQ 150.1

文献标识码: A

资源再生历来备受研究者重视, 对金属铁也同样如此^[1], 但铁再生利用的困难之处主要是为了除去铁内杂质而需耗费很高的成本。对此, 采用低成本的湿法电解制高纯度铁已成为目前研究的热点^[2~5]。高纯度电解铁不仅是超高纯(SHP)铁的基材, 而且在耐腐蚀合金, 原子反应堆以及磁性等专用材料方面也有着广泛的用途。

1 实验

1.1 电解液的组成及电解条件

以工业废铁屑作原料, 用 10% 稀盐酸除锈, 脱脂液浸泡 1 h 后, 溶解于稀盐酸(水:酸=1:2)中, 制得氯化亚铁的粗电解液。用新鲜铁屑置换粗电解液中重金属离子杂质, 然后经过滤、浓缩、结晶, 再溶于二次蒸馏水中重结晶。所得氯化亚铁晶体用于配制电解纯铁的电解液。电解液组成及电解条件见表 1。实验时, 使用 ZF-5 型恒电位仪和 CS501 型超级恒温槽。

表 1 电解制备纯铁的电解液组成及电解条件

Tab. 1 The bath composition and electrolytic conditions for the pure iron electrolyzed from scrap iron chips

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaCl ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	J ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Cathode	Anode	pH
1.2	2	100~200	95	Ti	Pt or pure Fe	3~4

1.2 电解铁的含量分析

电解纯铁中的 Ni, Cu, Pb, Zn, Co 等金属杂质含量分析分别使用 AFS-2201 原子荧光分

收稿日期: 2002-03-29, 修订日期: 2002-05-22

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 66134594

国家重点化学工程联合实验室(W 0703)资助

光光度计(海光仪器公司,北京),3510 火焰原子吸收光谱仪(惠普上分厂),PE-300 石墨炉原子吸收光谱仪(ParK P. E 公司). 非金属元素 C, S, P, N, B 等含量由上海材料所测定

1.3 电解纯铁的腐蚀速率测定

腐蚀速率测定采用浸渍试验法. 试验温度均为 25℃, 试验时间: (1) 在 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中为 22 h; $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 中为 168 h. 测定结果以单位浸渍时间(s), 单位面积(m^2)上样品的质量(kg)减少值表示. 这实际上是该浸渍期间内的平均腐蚀速率(V_c). 采用 CH I660A 电化学工作站进行交流阻抗实验, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 测定了 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中的交流阻抗. 实验前预先通氮除氧.

1.4 电解铁断面形貌的 SEM 观察

将电解铁样品($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)洗净、烘干, 将其拉断, 然后由 SEM (扫描电子显微镜) 观察断面形貌.

2 结果与讨论

2.1 电解条件的选择

实验表明, 在较小的电流密度下, 所得电解铁薄片韧性较好, 有一定强度. 增大电流密度, 成品变得越来越脆. 电流密度达到 $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 电解槽中铁样表面开始出现脆裂, 增至 $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 已无法获得完整的电解铁薄片. 高电流密度下氢的析出和氢脆很可能是造成脆性增加的主要原因. 由此而言, 低电流密度操作对获得韧性佳的铁片尤为重要. 从析氢考虑也必须适当提高电解液的温度(95°C)和酸度($\text{pH} = 3 \sim 4$). 前者可提高氢的超电压, 后者能降低氢离子浓度, 从而提高电流效率和电解铁的韧性. 此外, 基片采用 Ti 片, 可使电解铁片易剥离, 表面形貌好. 阴、阳极间用隔膜隔离, 可防止或减少阳极区内的 Fe^{3+} 因形成的胶状物直接浸入阴极区, 从而提高电解效率和电解铁纯度.

2.2 电解铁的纯度

分析各电解铁制品标样(电解条件见表 1)含量, 总共分析了 20 个杂质金属与非金属元素. 结果表明, 样品中各杂质元素的含量大多在 $10^{-4}\%$ 以下, 仅 Cu, Ni, Co, Ca 等几个元素含量较高(约达 $(20 \sim 100) \times 10^{-4}\%$), 若采用预电解方法^[7~8], 或在阴极区放置纯铁等手段可明显降低这些元素的含量. 表 2 列出在不同电流密度下进行电解时, 各电解铁样品的纯度, 其中以 No. 7 样品采用纯铁片做阳极, 并通过预沉积后效果最好, 纯度达 99.983% 以上.

2.3 SEM 形貌

图 1 示出电解铁标样断面的 SEM 照片. 据此可观察到, 若以金属 Cu 作电解基片, 则沉积的铁呈较明显的柱状结构, 并于垂直方向上出现“阱”一样的缝隙(a), 以致电解进行时容易混入电解液, 影响纯度. 而在金属 Ti 上, 不仅制备出的纯 Fe 薄片非常致密(b), 且有较好的强度, 符合实际使用的需要.

表 2 不同电流密度下电解的废铁屑电解制铁样品纯度比较

Tab 2 Comparisons between the purity of iron specimen electrolyzed from serag iron chips under different current density

No	T	Current density A · m ⁻²	A node	Sem ipem eable mem brance	Pre-electrolysis	Purity (%)
1	95	100	Pt	Yes	No	99 968
2	95	200	Pt	Yes	Yes	99 981
3	95	200	Pt	Yes	No	99 979
4	95	400	Pt	Yes	No	99 971
5	95	200	Pt	Yes	No	99 962
6	95	200	Pt	No	No	99 959
7	95	200	Fe	Yes	Yes	99 983

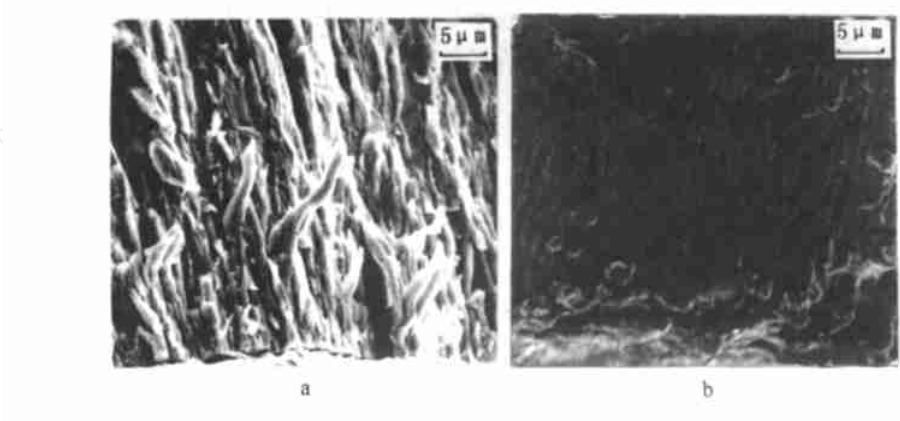


图 1 电解铁的 SEM 断面图(2 号试样)

Fig 1 SEM cross section (No. 2 sample) of the electrolytic pure iron

2 4 电解铁的腐蚀特性

表 3 0.5 kmol · m⁻³ H₂SO₄ and 0.5 kmol · m⁻³ NaCl 溶液中电解铁样品的腐蚀速率(298 K)

Tab 3 Corrosion rate (V_c) of the electrolytic pure iron in 0.5 kmol · m⁻³ H₂SO₄ and 0.5 kmol · m⁻³ NaCl at 298 K

No.	V _c /kg · m ⁻² · s ⁻¹ (H ₂ SO ₄)	V _c /kg · m ⁻² · s ⁻¹ (NaCl)
2	5.82 × 10 ⁻⁶	3.94 × 10 ⁻⁸
3	5.88 × 10 ⁻⁶	3.98 × 10 ⁻⁸
4	6.86 × 10 ⁻⁶	4.25 × 10 ⁻⁸
5	6.91 × 10 ⁻⁶	4.28 × 10 ⁻⁸
6	7.49 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁸
7	5.01 × 10 ⁻⁶	3.65 × 10 ⁻⁸

表 3 列出按 1, 3 浸渍试验法测定的各电解铁样品的腐蚀速率。对照表 2 可知, 样品的纯度越高, 相应的腐蚀速率越小。

图 2 示出各电解铁样品的阻抗图谱, 图中阻抗越大的样品越耐腐蚀, 再与表 2, 表 3 对照, 可见, 其耐腐蚀性能和样品纯度排列的顺序是一致的。

3 结论

以废铁屑作原料电解制备纯铁, 工艺简单, 设备一般, 符合资源再生的需求。通过实验, 优化了电解铁的工艺条件, 即: 95%, pH = 3~4, 电流密度为 $100 \sim 200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 阳极用纯铁, 阴极用钛片及电解液为 $1.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl}$ 等。通过预电解及用纯铁片阳极等可明显降低杂质的含量, 电解铁纯度最高可达至 99.983%。纯度越高, 相应的腐蚀速率就越小。

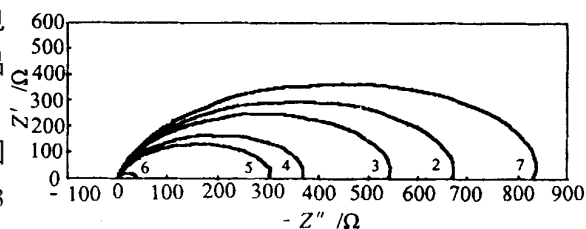


图 2 在 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的复平面图

Fig 2 The complex plane figure in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$

Pure Iron Electrolyzed from Scrap Iron Chips and its Corrosion Characteristics

Cao Weimin*, Yin Ren-he, Yan Hui-Ceng, Ye Zhi-qiang

(Dept. Chem. Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract: The high purity electrolytic iron was made from scrap iron chips. Electrolytic conditions of pure iron were determined in chloride baths and the highest purity was 99.983% by chemical analysis. Pure iron had very compact texture and high mechanical strength by SEM figures of cross section. In deaerated $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl}$ solutions, the corrosion rate of iron decreased with increasing purity.

Key words: Pure Iron, Electrolytic Preparation, Corrosion Property, SEM

References:

- [1] Ai Liuting, Song Fulai, Wang Jianchao, et al. Preparation, properties and uses of electrolytic pure iron [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1993, 14: 76~78.
- [2] Kunio Takada. Analysis of high purity iron-past and present [J]. Bulletin of the Japan of Metals, 1990,

29: 267~ 268

- [3] Frankenthal R P, Milner P C, Siconolfi D J. Long-term atmospheric oxidation of high purity iron [J] Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132: 1 019~ 1 021.
- [4] Hiroshi Kimura Importance of the purification for the fundamental research of metallic materials [J] Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1994, 33: 3~ 4
- [5] Seiichi Takaki The characteristics of ultra high purity iron [J] Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1994, 33: 6~ 10
- [6] Yin Renhe, Lu Kang, Dai Yinchun, et al Influence of impurities Cu, Zn, Sn on electrolytic production [J] Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21: 183~ 186
- [7] Yin Renhe, Lu Kang, Cao Weinan, et al Influence of impurities Co, Ni, Cd on electrolytic production of high purity iron [J] Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26: 183~ 187.

www.cnki.net