

Fe-PGMs 合金废电解液溶析结晶制备硫酸亚铁

郭 滕^{1,2}, 肖发新^{1,2*}, 张亚博^{1,2}, 罗志华¹, 闫耀宇¹, 孙树臣^{1,2}, 涂赣峰^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819; 2. 沈阳市有色金属资源循环利用重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: 以 Fe-PGMs 合金电解精炼产生的废电解液为原料, 无水乙醇作为溶析剂, 使用溶析结晶法从废电解液中将硫酸亚铁结晶析出。考察了溶析时间、乙醇与水溶液体积比、溶析温度、搅拌速度、陈化时间、无水乙醇滴加方式对硫酸亚铁结晶率的影响。结果表明, 在溶析时间 60 min、无水乙醇与水溶液体积比为 1:1、溶析温度 10 °C、搅拌速度 200 r/min、陈化时间 60 min、乙醇滴加方式为逐滴加入时硫酸亚铁结晶率达到最大 92.98%。此工艺避免了电解过程中废电解液对环境的污染, 实现了电解 Fe-PGMs 合金中电解液及 Fe-PGMs 合金酸浸液的循环利用。

关键词: 硫酸亚铁; Fe-PGMs 合金; 电解精炼; 溶析结晶; 无水乙醇

中图分类号: TF83 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)S1-0050-06

Preparation of ferrous sulfate by solution crystallization of waste electrolyte produced by electrolysis of Fe-PGMs alloy

GUO Cheng^{1,2}, XIAO Faxin^{1,2*}, ZHANG Yabo^{1,2}, LUO Zhihua¹, YAN Yaoyu¹, SUN Shuchen^{1,2}, TU Ganfeng^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Recycling of Nonferrous Metal Resources (Shenyang), Shenyang 110819, China)

Abstract: Ferrous sulfate was crystallized from the waste electrolyte produced in electrolytic refining of Fe-PGMs alloy by solution crystallization method using anhydrous ethanol as the dissolution solvent. The effects of dissolution time, volume ratio of ethanol to water solution, dissolution temperature, stirring speed, aging time, and anhydrous ethanol dripping method on the crystallization rate of ferrous sulfate were investigated. The results showed that the maximum crystallization rate of ferrous sulfate reached 92.98% when the dissolution time was 60 min, the volume ratio of anhydrous ethanol to aqueous solution was 1:1, the dissolution temperature was 10 °C, the stirring speed was 200 r/min, the aging time was 60 min, and the ethanol was added dropwise. This process not only avoids environmental pollution caused by waste electrolyte during the electrolysis process, reduces the production of finished products, but also achieves the recycling and utilization of electrolyte in electrolytic Fe-PGMs alloys and Fe-PGMs alloy acid leaching solution, which is of great significance.

Key words: ferrous sulfate; Fe-PGMs alloy; electrolytic refining; dissolution crystallization; anhydrous ethanol

铂族金属(PGMs)由于其独特的物理、化学性能, 被誉为“战略储备金属”和“工业维他命”^[1], 在燃料电池^[2]、废气处理^[3]、电化学降解^[4]、有机合

成^[5]等工业领域发挥着不可替代的作用。铂族金属矿产资源稀缺, 而且在全球上分布也非常不平衡^[6], 所以从废汽车尾气催化剂这种重要的二次资源中回

收稿日期: 2023-04-09

基金项目: 中色集团科技项目(2022KJJH09); 国家重点研发计划(2019YFC1907504)

第一作者: 郭 滕, 男, 硕士研究生; 研究方向: 废催化剂回收; E-mail: 878335158@qq.com

*通信作者: 肖发新, 男, 博士, 副教授; 研究方向: 固废资源化, 有色金属冶金, 材料制备及表征; E-mail: xiaofx@smm.neu.edu.cn

收铂族金属刻不容缓^[7]。目前,从废旧汽车尾气催化剂中回收铂族金属的主要方法为“火法熔炼-湿法分离”工艺,其主体思路为首先采用金属(Me=Fe、Cu、Pb、镍铈)捕集法捕集废催化剂中的铂族金属(PGMs),与其他金属捕集剂相比,铁作为捕集剂具备原料易得^[8],价格低廉,还具有捕集效率高的特点^[9],得到广泛的工业应用。而对于后续 Fe-PGMs 合金的处理,主要有破碎-酸溶法^[10]和电解法^[11],以除去基体金属 Fe,实现 Fe 与 PGMs 的初步分离,电解法具有流程短、废液量少、环境污染小等优点,是未来回收铂族金属的发展方向之一。无论是酸溶法还是电解法,除铁过程中产生的 Fe-PGM 酸浸液或 Fe-PGM 电解废液的综合利用对于 Fe 的循环和降低成本具有积极的意义。

以 Fe-PGM 电解废液为例,其主要成分为硫酸亚铁,虽然可以多次循环使用,但是其中的杂质过多容易形成膜层,会阻碍阳极的溶解和富集。为了高效回收废电解液中的铁元素,期望以硫酸亚铁形式析出并可用于制造新电解液,相对于冷却结晶^[12]和蒸发结晶法^[13],溶析结晶法具有操作简单、流程简短、能耗低、结晶率高等优点。

溶析结晶法一种常用的物质分离和提纯方法^[14],在工业上主要用于医药产品的制备和提纯,近年来也广泛应用于材料等领域^[15-18]。张灿文等^[19]硫酸亚铁溶液模拟废料酸浸还原液,采用乙醇作为溶析剂结晶回收溶液中的硫酸亚铁。实验测定纯水和乙醇-水溶液中的溶解度,并采用 Apelblat 方程对数据进行拟合,确定了实验的可行性。在优化实验条件下,硫酸亚铁结晶率高达 95.28%。王和庆等^[20]发现以乙醇作为溶析剂时,在常温下可以显著降低硫酸亚铁在硫酸溶液中的溶解度,在优化条件下七水硫酸亚铁的脱出率可达到 91.3%。徐英杰等^[21]利用无水乙酸钠强化无水乙醇去除高浓度硝酸盐,相比于单独使用无水乙醇处理高浓度硝酸盐废水,无水乙酸钠会进一步提高硝酸盐结晶率约 10 个百分点,效果显著。

为了解决目前废液中铁元素蒸发结晶法回收过程能耗高的问题,本文以电解 Fe-PGMs 合金中产生的废电解液为原料液,采用溶析结晶法,选用乙醇作为溶析剂,考察了乙醇用量、溶析温度、搅拌速度、熟化时间等对硫酸亚铁结晶率的影响,并采用 ICP-CES、XRD、扫描电镜等分析技术对废电解液中回收的硫酸亚铁进行表征。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用的原料为废汽车尾气催化剂经 Fe 捕集得到的 Fe-PGMs 合金电解产生的废电解液为原料,主要成分(XRF)见表 1,主要试剂为无水乙醇、七水合硫酸亚铁、盐酸羟胺、酒石酸、邻菲罗啉、冰乙酸、无水乙酸钠,均为分析纯,购于天津市永大化学试剂有限公司和天津市大茂化学试剂厂。

表 1 电解废液主要化学成分

Tab.1 The main chemical components of spent electrolyte

元素	Fe	S	Na	Mn	Si
含量/%	69.34	25.31	2.50	0.90	0.51
元素	Al	Mg	P	Ni	Ca
含量/%	0.38	0.35	0.24	0.21	0.18

根据表 1 可知,电解废液主要化学成分主要分为 Fe 和 S,此外还含有少量杂质 Na、Mn、Si、Al 等,其中杂质 Na 由 Fe 电解过程加入的添加剂硫酸钠、柠檬酸钠、十二烷基硫酸钠带进去的,杂质 Mn、Si、Al 等由电解过程中 Fe-PGMs 阳极合金带进去的。对该电解液中 Fe 含量为 36.2 g/L,推测其成分主要为硫酸亚铁和少量硫酸铁。

1.2 仪器及设备

实验仪器和主要器材主要有数显恒温水浴锅(HH-2)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、电子天平(DF-101S)、双光束紫外可见分光光度计(722N)、真空干燥箱(202-00T)、IRISIntrepid II型电感耦合原子发射光谱仪(ICP-AES)、Smart Lab 9kW 型 X 射线衍射仪(XRD)、Apreo2C 型场发射扫描电镜(SEM)。

1.3 溶析结晶技术原理与溶析剂的选择

溶析结晶技术是利用要被分离的物质和原溶剂之间的分子间作用力的差异,通过改变整体溶剂的性质来改变被分离物质的溶解度,从而使需要被分离物质最大程度从溶液中以晶体形式析出。溶析结晶的效果不仅与原溶剂和需要被分离物质的性质有关,也和溶析剂的性质密切相关。在溶析结晶系统中,原溶剂、需要被分离物质和溶析剂之间的关系如图 1 所示。

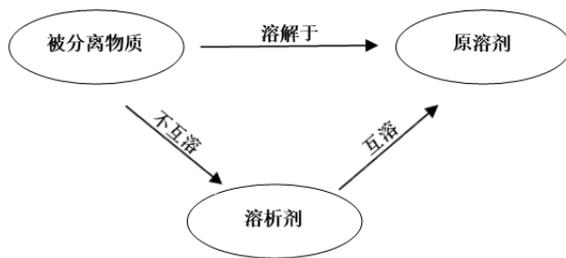


图 1 溶析结晶技术原理图

Fig.1 Schematic diagram of solution crystallization technology

由图 1 可以看出, 溶析结晶技术是利用溶析剂与原溶剂互溶, 而与需要被分离物质不互溶的特性, 在原溶剂的基础上加入溶析剂使得需要被分离物质在新溶液中的溶解度大幅度降低, 使之以晶体形式从新溶液中析出, 实现目标物质分离的过程。

溶析剂的选择有以下几点需要遵循: 1) 溶析剂和原溶剂之间可以任意比互溶; 2) 需要被分离物质在溶析剂中的溶解度应该尽可能地低; 3) 需要被分离物质在溶析剂与原溶剂互溶后的新溶剂中的溶解度应该远低于在原溶剂中的溶解度; 4) 溶析剂与原溶剂之间能很好的分离, 最好易于操作; 5) 溶析剂应当选用无毒无害, 对环境影响较小或者没有影响。

基于上述因素, 分析各种常见醇类溶剂的物化特性, 最终选用实验常用的无水乙醇作为溶析剂。

1.4 分析方法

采用 XRF 对电解废液成分进行定性分析, 采用 ICP-AES 对废液及结晶母液中的 Fe 含量进行定量分析。硫酸亚铁的结晶率(R)按下式计算:

$$R = (1 - \rho_1 V_1 / \rho_0 V_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_0 为废电解液中 Fe^{2+} 的浓度, ρ_1 为硫酸亚铁结晶母液中 Fe^{2+} 的浓度, g/L ; V_0 为废电解液的体积, V_1 为硫酸亚铁结晶母液的体积, mL 。

2 结果与讨论

2.1 溶析时间对硫酸亚铁结晶率的影响

实验固定乙醇与水体积比为 1:1、溶析温度 15°C 、搅拌速度 200 r/min 、陈化时间 60 min 、乙醇滴加方式为一次性滴加。溶析时间对硫酸亚铁结晶率如图 2 所示。由图 2 可知, 硫酸亚铁的结晶率随着溶析时间增长而增加, 但是整体影响较小。硫酸亚铁结晶率在溶析时间为 75 min 时达到最大, 但是和 60 min 的结晶率差距不大。考虑到时间过短会影响结晶的效果, 所以选择溶析时间为 60 min 。

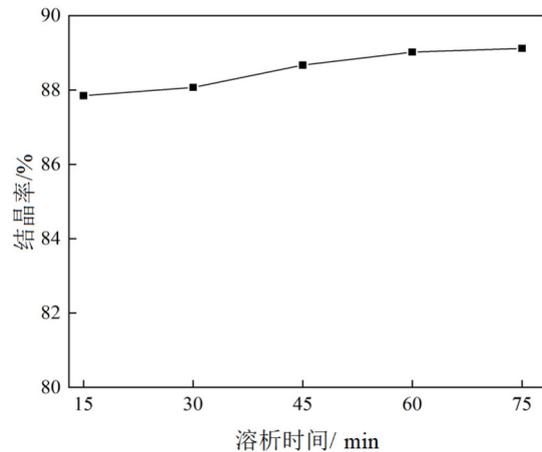


图 2 溶析时间对硫酸亚铁结晶率的影响

Fig.2 The effect of dissolution time on the crystallization rate of ferrous sulfate

2.2 乙醇与水的体积比对硫酸亚铁结晶率的影响

上述实验条件不变, 当溶析时间为 60 min 时, 乙醇与水的体积比对硫酸亚铁结晶率如图 3 所示。由图 3 可知, 乙醇用量越高, 硫酸亚铁的结晶率越高且效果显著。当乙醇:水为 1:1 时, 硫酸亚铁结晶率为 89.12% , 继续增加乙醇的用量效果不明显, 这主要时因为乙醇用量的增加, 导致溶剂中 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子减少, 溶解能力会降低, 虽然乙醇用量越高硫酸亚铁结晶率越高, 但是溶析作用有限; 另外乙醇挥发会降低溶液的温度, 有利于硫酸亚铁析出。

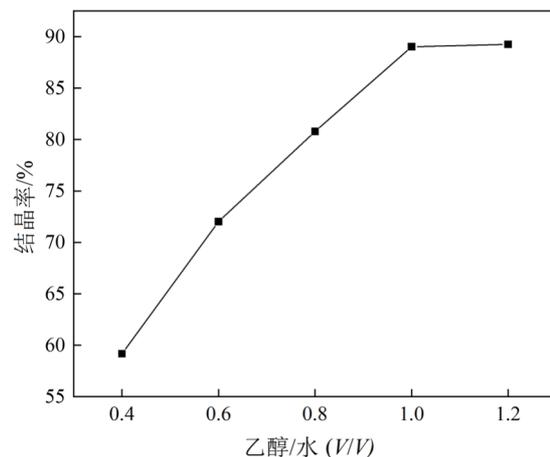


图 3 乙醇与水配比对硫酸亚铁结晶率的影响

Fig.3 The effect of ethanol water ratio on the crystallization rate of ferrous sulfate

2.3 溶析温度对硫酸亚铁结晶率的影响

上述实验条件不变, 当乙醇与水的体积比为 1:1 时, 溶析温度对硫酸亚铁结晶率如图 4 所示。

由图 4 可知, 溶析温度越低, 结晶效果越好且效果明显, 这与硫酸亚铁在低温下更容易结晶的理论是一致的, 可以利用温度和溶析剂的协同效应, 强化硫酸亚铁的结晶析出。在溶析温度为 10 °C 时, 硫酸亚铁结晶率最高为 91.12%, 和其他溶析温度下的结晶率有明显优势, 所以选择溶析温度为 10 °C。

2.4 搅拌速度对硫酸亚铁结晶率的影响

上述实验条件不变, 当溶析温度为 10 °C 时, 搅拌速率对硫酸亚铁结晶率如图 5 所示。

由图 5 可知, 提高搅拌速度可以增加硫酸亚铁的结晶率, 但提升的程度比较有限。因为提高搅拌速度可以加快充分混合, 避免局部发生过饱和的现象, 否则会使部分晶体自发成核, 影响晶体粒度分布, 导致结晶率下降。在搅拌速度为 200 r/min 时达到了 91.12%, 继续提高搅拌速度所获得的效果甚微。所以选择搅拌速度 200 r/min 为宜。

2.5 陈化时间对硫酸亚铁结晶率的影响

上述实验条件不变, 当搅拌速率为 200 r/min 时, 陈化时间对硫酸亚铁结晶率如图 6 所示。

由图 6 可知, 陈化时间越长, 硫酸亚铁结晶效果越好, 但对硫酸亚铁结晶率提升有限。陈化是溶析结晶完全后, 结晶母液与产物通常要一起放置一段时间, 也叫做熟化。一方面是除去析出晶体中夹带的杂质; 另一方面, 则会促使小固体颗粒溶解并进行重组, 可以改善晶体形状和晶体粒度分布, 有利于促进结晶效果。从图中可以看出陈化时间应保持 60min 为宜。

2.6 溶析剂添加方式对硫酸亚铁结晶率的影响

在溶析结晶过程中, 溶析剂的添加方式会影响溶液局部过饱和的状态, 所以会对晶体的形成和晶体粒度分布产生影响, 因此实验比较了一次性添加溶析剂和逐滴加入溶析剂对结晶效果的影响(溶析剂的滴加速率约为 5 mL/min)。结果表明: 溶析剂逐滴加入的结晶效果比一次性加入好一些, 但是对硫酸亚铁的结晶率影响不是很大, 这可能是以为溶析剂一次性加入时, 导致溶液中出现局部瞬间的过饱和状态, 会使部分晶体自发成核, 而产生的大量晶核会导致溶液中硫酸亚铁的浓度急剧下降, 使众多细小的颗粒无法进一步生成, 导致硫酸亚铁的结晶率降低, 所以溶析剂添加方式选择逐滴加入的方式比较好。

2.7 结晶物表征

由上所述, 废电解液溶析结晶硫酸亚铁的最佳条件为乙醇与水溶液体积比为 1:1、溶析时间 60

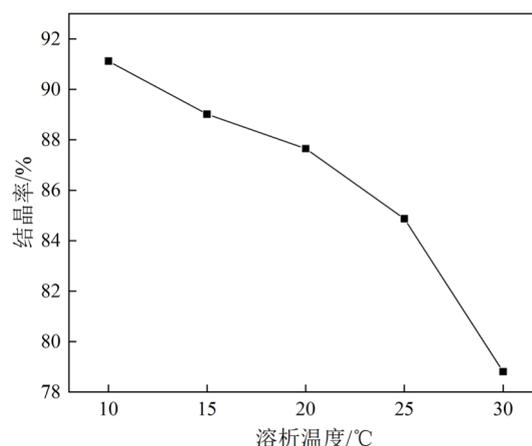


图 4 溶析温度对硫酸亚铁结晶率的影响

Fig.4 The effect of dissolution temperature on the crystallization rate of ferrous sulfate

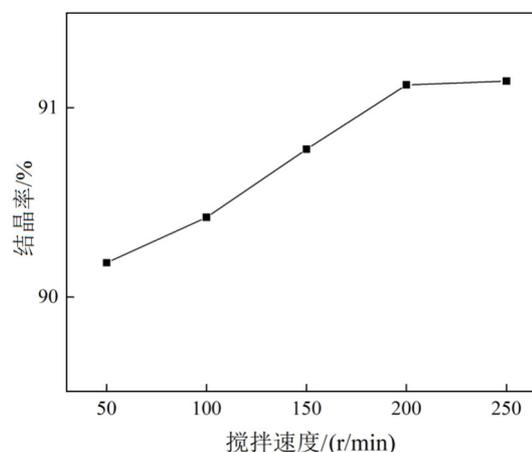


图 5 搅拌速度对硫酸亚铁结晶率的影响

Fig.5 Effect of stirring speed on the crystallization rate of ferrous sulfate

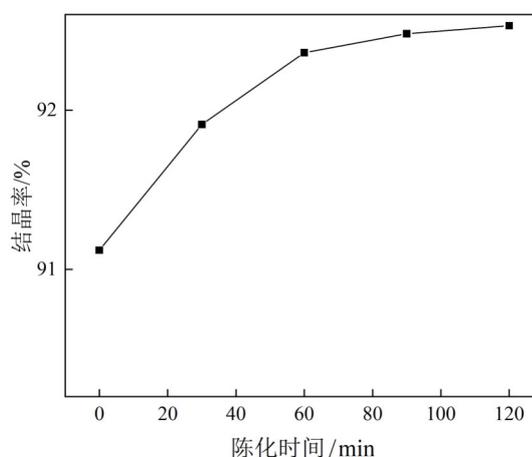


图 6 陈化时间对硫酸亚铁结晶率的影响

Fig.6 The effect of aging time on the crystallization rate of ferrous sulfate

min、溶析温度 10 °C、搅拌速度 200 r/min、陈化时间 60 min、乙醇滴加方式为逐滴加入。依此条件进行平行实验, 得到结晶率为 92.98%, 结晶率较好。将优化条件下析出的晶体采用 X 射线荧光(XRF)分析, 确定硫酸亚铁晶体中各组分的质量分数, 结果见表 3。

表 3 硫酸亚铁晶体质量检测结果(XRF)

Tab.3 Quality test results of ferrous sulfate crystal (XRF)

元素	Fe	S	Al	Na	Si
含量/%	66.18	31.49	0.82	0.61	0.51
元素	Ni	Mn	Mg	P	Ca
含量/%	0.14	0.09	0.04	0.03	0.02

由表 3 可知, 结晶后的硫酸亚铁晶体中的杂质较低, 其中杂质 Al、Ni、Si 在电解液中均存在, 且 Al、Ni、Si 在合适的电位和 pH 条件下不影响 Fe-PGMs 合金电解效果。值得指出的是尽管结晶中 Na 含量高达 0.61%, 但由于在 Fe 电解过程本身就需加入一定量的钠盐(15 g/L 柠檬酸钠), 因此结晶物直接返回下一阶段铁电解思路可行。最优条件下制备得到的硫酸亚铁晶体进行微观形貌表征, 使用溶析结晶法从废电解液中回收的硫酸亚铁晶体表面光滑, 但是小颗粒附着较多, 晶体大小不一, 可能是由于硫酸亚铁经过研磨后产生许多细小晶体, 如图 7 所示。

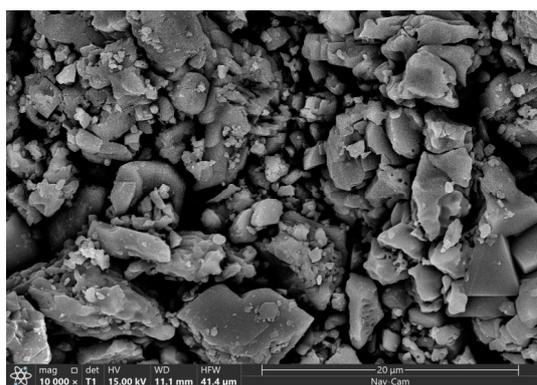


图 7 硫酸亚铁 SEM 图像

Fig.7 SEM image of ferrous sulfate

3 结论

1) 使用溶析法结晶 Fe-PGMs 电解废液中的硫酸亚铁的适宜工艺条件为: 乙醇与水溶液体积比为

1:1、溶析时间 60 min、溶析温度 10 °C、搅拌速度 200 r/min、陈化时间 60 min、乙醇滴加方式为逐滴加入。依此条件进行平行实验, 得到结晶率为 92.98%, 结晶率较好。

2) 通过结晶 XRF 成分分析, 经过溶析结晶后的硫酸亚铁晶体杂质较少, 其中杂质 Al、Ni、Si 在电解液中均存在, 且 Al、Ni、Si 在合适的电位和 pH 条件下不影响 Fe-PGMs 合金电解效果。尽管结晶中 Na 含量高达 0.61%, 但由于在 Fe 电解过程本身就需加入一定量的钠盐, 因此结晶物直接返回下一阶段铁电解思路可行。

3) 使用溶析结晶法来回收废电解液中的硫酸亚铁, 所得产品的纯度和硫酸亚铁的结晶率都很高, 而且操作简单, 所需温度低, 同比蒸发浓缩法具有一定的优势, 但是溶析剂产生的废液如何处理, 还需进一步研究。

参考文献:

- [1] MERKER J, LUPTON D, TOPFER M, et al. High temperature mechanical properties of the platinum group metals[J]. *Platinum metals review*, 2001, 45(2):74-82.
- [2] WANG Y J, FANG B Z, LI Hui, et al. Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 82:445-498.
- [3] LI Y J, SUMDERMAN A, GERLACH O, et al. Catalytic decomposition of N₂O on supported Rh catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355(1): 608-619.
- [4] QU L J, WANG Z Q, GUO X Q, et al. Effect of electrode Pt-loading and cathode flow-field plate type on the degradation of PEMFC[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 35:95-103.
- [5] SHAN J J, LI M W, ALLARD L F, et al. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts[J]. *Nature*, 2017, 551(7682):605-608.
- [6] 王丰翔, 李晓明, 栾卓然, 等. 全球铂族金属资源分布、供需及消费格局[J]. *地质通报*, 2022, 41(10): 1829-1846.
- [7] JIMENEZ D, PINEDO R, I. RUIZ I, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 24(6):505-513.
- [8] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究[D]. 北京科技大学, 2019.

- [9] 丁云集, 张深根. 废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 257-269.
- [10] 丁云集, 崔言杰, 张深根. 铁捕集铂族金属富集物的锌碎化-酸解原理及工艺研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(1): 57-66.
- [11] WEN Q, DING Y J, ZHENG H D, et al. Process and mechanism of electrolytic enrichment of PGMs from Fe-PGMs alloy[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271: 1-10.
- [12] 朱莞桦, 唐定, 池荷婷, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁中杂质去除规律的研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(7): 105-109.
- [13] 李衍林, 李旻廷, 魏昶, 等. 不锈钢酸洗废水蒸发结晶渣中铁镍铬的分离与回收[J]. 矿冶, 2021, 30(4): 71-78.
- [14] 鲍颖, 王永莉, 王静康. 溶析结晶研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004(6): 438-443.
- [15] 黄炎, 孙海龙, 孟子超, 等. 溶析结晶在医药领域的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2380-2388.
- [16] 聂飞. 头孢哌酮钠结晶的发展现状与制备方法[J]. 生物技术世界, 2015(5): 101.
- [17] 王晓辉, 蒋斌波, 陈纪忠. 溶析结晶法制备高纯度亚微米硫酸钡粒子[J]. 无机材料学报, 2005(4): 801-807.
- [18] 王车礼, 裘兆蓉, 承民联, 等. 溶析结晶法分离盐硝的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003(6): 711-714.
- [19] 张灿文, 刘艳红, 熊道陵, 等. 钕铁硼二次废料溶析结晶法制备硫酸亚铁[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(5): 624-632.
- [20] 王和庆, 乐清华, 徐菊美, 等. 溶析结晶法脱除钛白废酸中硫酸亚铁盐的研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 697-702.
- [21] 徐英杰, 崔建国, 张峰, 等. 乙酸钠强化溶析结晶处理废水中高浓度硝酸盐的研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(1): 41-45.
- [22] 李金辉. 氯盐体系提取红土矿中镍钴的工艺及基础研究[D]. 中南大学, 2010.
- [23] 白书齐, 伊元荣, 杜昀聪, 等. 精炼渣碳酸化矿相析出热力学分析[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(3): 45-50.