

硫酸根对钛结晶的影响

化学系物理化学教研室电化学小组*

采用蓝筐阴极进行四氯化钛熔盐电解制取海绵钛，要在电解中生成粗大、致密的钛结晶。影响钛结晶的因素很多，如电流密度、温度、气氛、加料速度、低价钛浓度、添加剂以及电解质中的杂质等。H. И. Ануфриева⁽¹⁾在研究钛的电解精炼时，认为存在于电解质中任何形式的硫都显著使钛结晶变小和变坏。本文就硫酸根对钛结晶的影响进行了研究。

实 验

试验以石墨为阳极(阳极电流密度为 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$)，铁丝网作阴极蓝筐(阴极电流密度为 $0.42\text{A}/\text{cm}^2$)，含 SO_4^{2-} 0.01—0.2%的等克分子 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 为熔体，温度为 $720\pm 10^\circ\text{C}$ ，电解电流250安培，加料总量3.5—3.9升，电解时间24—26小时。结果列表一。

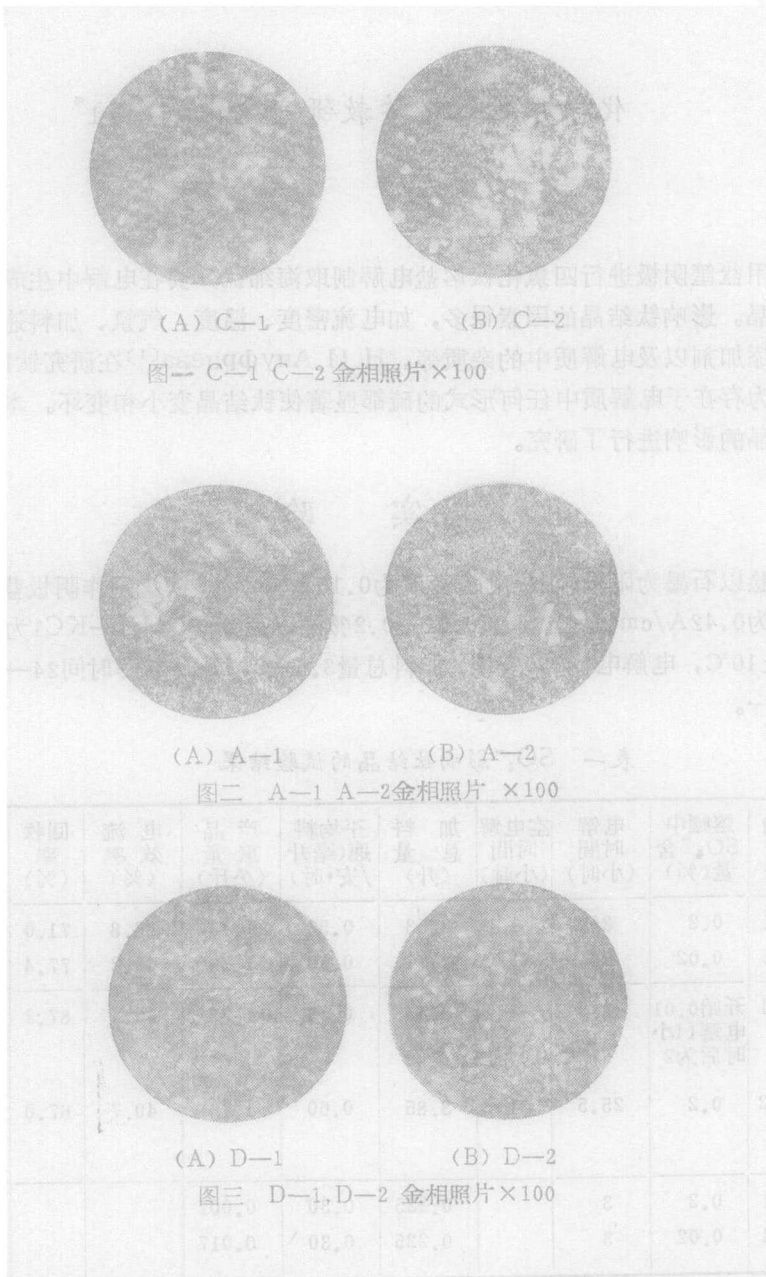
表一 SO_4^{2-} 影响钛结晶的试验结果

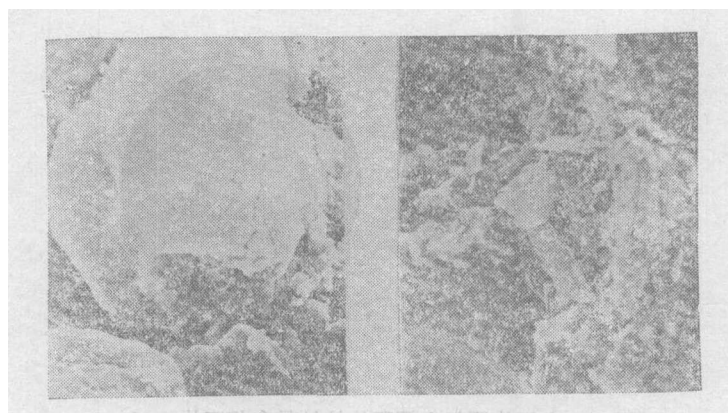
試驗 編号	熔鹽中 SO_4^{2-} 含 量(%)	电解 時間 (小时)	空电解 時間 (小时)	加 料 總 量 (升)	平均料 速(毫升 /安·时)	产 品 重 量 (公斤)	电 流 效 率 (%)	回 收 率 (%)	結 晶 情 况
C-1	0.2	26	1	3.53	0.53	1.13	36.8	71.0	图一(A)
C-2	0.02	24	1	3.71	0.59	1.26	45.2	77.4	图一(B)
A-1	开始0.01 电解14小 时后为2	23.5	1	3.45	0.59	1.32	50.4	87.2	图二(A) 图四(A)
A-2	0.2	25.5	1	3.85	0.60	1.16	40.7	67.0	图二(B) 图四(B)
D-1	0.2	3		0.225	0.30	0.007			图三(A)
D-2	0.02	3		0.225	0.30	0.017			图三(B)

*执笔：刘冠昆、楊綺琴。

电解产品经2%盐酸洗、水洗、烘干后,经双目立体显微镜观察、选取典型样品,其金相显微照片如图一、图二、图三所示。

图四是A—1、A—2中间致密层比较的电子显微照片。





(A) A-1

(B) A-2

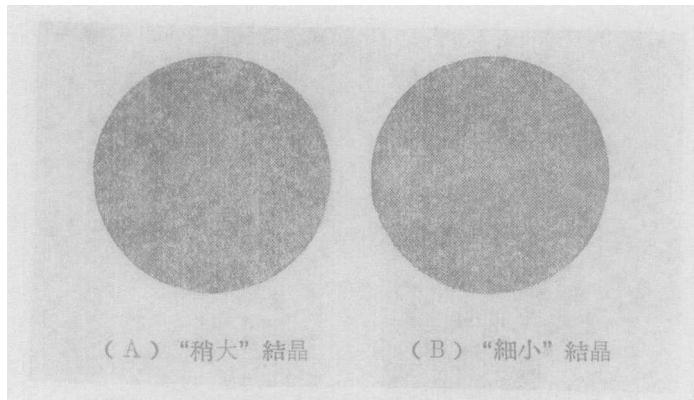
图四 A-1 A-2 中间致密层扫描电镜照片×3000

为了比较不同低价钛浓度下 SO_4^{2-} 对钛结晶的影响,还在石英电解槽^[2]中进行了试验。先用99.9%以上的钛作阳极(电流密度为 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$),用带石英外套的光谱纯石墨作阴极。用阳极溶解的办法制备低价钛。然后进行电沉积试验。此时用钼片作阴极(电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$),用带石英外套的光谱纯石墨作阳极(电流密度为 $0.29\text{A}/\text{cm}^2$)。电解质用化学纯 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ (克分子比1:1), SO_4^{2-} 用分析纯 Na_2SO_4 来调节浓度。结果见表二。

表二 不同低价钛浓度下 SO_4^{2-} 对钛结晶的影响

分組	編 号	阳极溶解 电流(A)	低价钛浓 度(%)	SO_4^{2-} 含 量(%)	电 沉 积 电 流 (A)	电沉积 时间(分)	沉 积 物 結晶大小
I	阳-4-1	2	0.12		0.090	10	細 小
	阳-4-2	2	0.36		0.090	10	稍 大
	阳-2-3	2	0.34	0.05	0.090	15	細 小
	阳-1-2	2	0.35	0.10	0.090	15	細 小
II	阳-5-2	2	0.75		0.090	15	稍 大
	阳-2-2	2	0.73	0.02	0.090	15	稍 大
	阳-5-4	2	0.83	0.05	0.090	15	細 小
III	阳-3-1	2	1.2		0.090	10	稍 大
	阳-3-2	2	1.4	0.02	0.090	10	稍 大
	阳-3-3	2	1.2	0.05	0.090	15	稍 大
	阳-3-4	2	1.0	0.10	0.090	15	稍 大

由于电沉积时间短(10—15分钟),结晶大都较小。表中“稍大”、“细小”结晶分别与图五(A)、(B)相似。



图五 在铜片阴极上沉积的钛结晶金相照片×100

在其他条件相同，而熔体中 SO_4^{2-} 含量不同的情况下得到如下不同的结果，

1. 从C—1、C—2比较看出，C—2开始时熔体中 SO_4^{2-} 含量较低，得到的钛结晶较大，金属光泽较好，电流效率和回收率都较高，而C—1在开始时熔体中 SO_4^{2-} 含量较高，得到的钛结晶细小，金属光泽较差，粉末较多。由于蓝筐内钛沉积物背着阳极生长⁽⁹⁾，当钛结晶小而使钛层过于致密时，使蓝筐内低价钛含量过高，造成产品质量较差，电流效率及回收率下降。这说明熔盐中 SO_4^{2-} 含量升高会使钛结晶变小和变坏，从而使各项指标下降。

2. 从A—1、A—2比较看出，A—1开始时 SO_4^{2-} 含量低（原熔盐中含有0.01%），当电解进行到14小时（为总电解时间的三分之二），虽加入约2%的 SO_4^{2-} ，但得到的仍是较大颗粒的结晶，中间致密层还出现大的六角形结晶，如图四（A）所示。说明 SO_4^{2-} 对电解后期影响较小。其原因可能是：①钛层骨架已定型和进行致密化， SO_4^{2-} 不易进入蓝筐内沾污产品；②此时蓝筐内低价钛浓度较高， SO_4^{2-} 的影响较小。

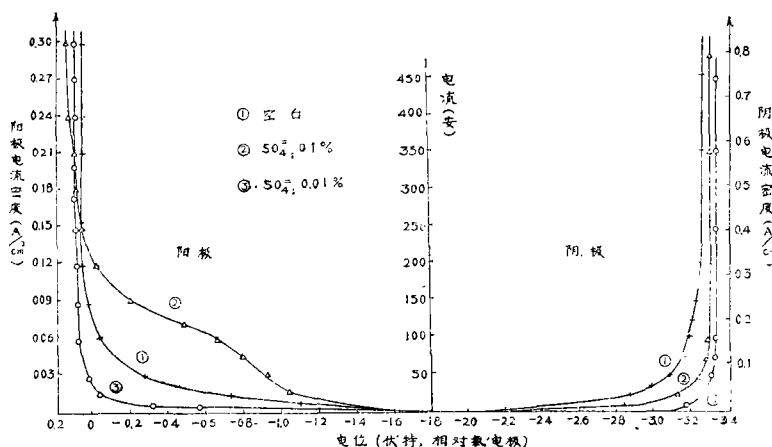
3. D—1、D—2电解时间短，加入 TiCl_4 为加料总量的5%，得到的产品都是粉末，但在金相显微镜下观察有明显差别，熔体含 SO_4^{2-} 较多的D—1产品为小针状结晶，而含 SO_4^{2-} 较低的D—2产品则为稍大的粒状结晶。这说明在电解初期，加 TiCl_4 少的情况下 SO_4^{2-} 对钛结晶的影响就突出地表现出来。

4. 从表二第I组数据看出，当低价钛浓度为0.12%时结晶细小，为0.36%时结晶稍大，但加入0.05%的 SO_4^{2-} 时，结晶变小。第II组数据表明，低价钛浓度达0.75%时结晶稍大，加入0.02% SO_4^{2-} 后影响不明显，加入0.05% SO_4^{2-} 后结晶才变小。第III组数据表明，当低价钛浓度达1.0—1.4%时，即使加入0.1% SO_4^{2-} ，对钛的结晶也没有明显影响。这些事实说明， SO_4^{2-} 对钛结晶的影响是和低价钛浓度密切相关的。即浓度低时影响较明显，而在浓度高时则影响较小。电解初期蓝筐中钛结晶受 SO_4^{2-} 影响比较显著，也是由于当时蓝筐内建立的低价钛浓度相当低。

讨 论

1. 含 SO_4^{2-} 的 NaCl-KCl 熔体的极化曲线

在250安培电解槽中,测定了 NaCl-KCl 熔体中加入 SO_4^{2-} 前后的阴、阳极极化曲线。参比电极采用 Ag-AgCl (克分子分数为0.1)电极。测定结果如图六所示。图六曲线①测量前没有外加 SO_4^{2-} ,用比浊法分析 $\text{SO}_4^{2-} < 0.02\%$,这是熔盐本身含有的。阴、阳极极化曲线均有一定的残余电流,这是熔盐中含有微量水份和其他杂质所引起的。曲线②是加入0.1% SO_4^{2-} 后测量的,阳极残余电流明显增加,阴极残余电流反而减少。曲线③在测量前经电解除杂质后, $\text{SO}_4^{2-} \approx 0.01\%$ 。阴、阳极的残余电流都很小,而以阳极残余电流的减少比阴极明显得多。由此可以认为,在熔盐中没有低价钛存在时 SO_4^{2-} 主要影响阳极过程。



图六 在250A电解槽测定不同 SO_4^{2-} 含量的极化曲线

为弄清 SO_4^{2-} 在阳极放电的情况,进一步在石英电解槽⁽²⁾中测定阳极极化曲线。所用电解质为化学纯的等克分子 KCl-NaCl ,在 400°C 真空中干燥半小时,升温至 720°C ,充氩气保护,用钼片作阴极,光谱纯石墨为阳极, Ag-AgCl (克分子分数为0.1)电极做参比电极,分别测定不加和加入 $\text{SO}_4^{2-} 0.1\%$ 、 1% 的极化曲线,结果如图七所示。

从图七曲线②看出,加入0.1% SO_4^{2-} 后,虽然残余电流明显增加,但除在 Cl^- 放电电位(0伏附近)之外,看不到曲线有明显转折。从曲线③看出,加入1% SO_4^{2-} 后在-0.19伏出现第一个转折点,在0伏附近出现第二个转折点。据文献⁽⁴⁾记载, SO_4^{2-} 放电电位为-0.20伏,其反应是 $\text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_3 + \text{O} + 2\text{e}$, Cl^- 的放电电位为0伏。因此可以认为曲线③第一个转折是 SO_4^{2-} 放电,第二个转折是 Cl^- 放电。图七

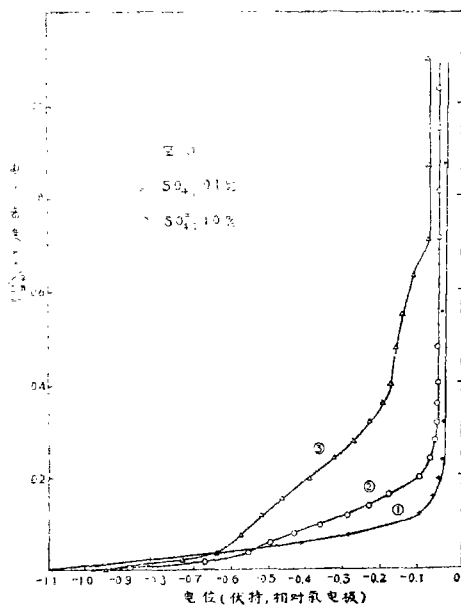
曲线③和图六曲线②在-0.19伏附近不出现转折,可能由于 SO_4^{2-} 浓度较低,极化较大,很快达到氯的析出而被掩盖。

2. 低价钛和 SO_4^{2-} 同时存在时的极化曲线

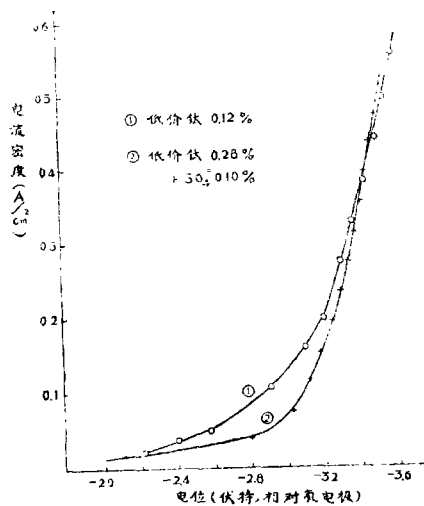
在石英电解槽^[2]中,用阳极溶解的方法制备低价钛,并按试验要求加入一定量的 SO_4^{2-} 测得阴极极化曲线(见图八)。含低价钛0.28%的曲线②本应在含低价钛0.12%的曲线①之上,但由于加入0.1% SO_4^{2-} 反而落在曲线①之下。

SO_4^{2-} 在电场作用下往阳极迁移,并在-0.19伏附近先于 Cl^- 在阳极放电。在熔体中没有低价钛离子时,对阴极过程没有什么影响。但有低价钛存在时, SO_4^{2-} 则使阴极极化增加(见曲线③),从而影响阴极上析出钛的结晶的大小。

为什么 SO_4^{2-} 会增加阴极极化?我们做了如下试验:在一定低价钛浓度下加入 SO_4^{2-} ,观察 SO_4^{2-} 对低价钛浓度的影响,结果列表三。从表三可知,加入 SO_4^{2-} 后使低价钛浓度降低,这可能生成难溶的 TiO_2 、 TiS_2 等,使其浓度降低,从而增大阴极极化。



图七 石英电解槽中测定 SO_4^{2-} 不同含量的阳极极化曲线



图八 低价钛和 SO_4^{2-} 存在时阴极极化曲线

表三 SO_4^{2-} 对低价钛浓度的影响

原有低价钛浓度 (%)	加入 SO_4^{2-} 含量 (%)	加入 SO_4^{2-} 后低价钛浓度 (%)
0.062	0.01	0.031
0.12	0.1	0.047

在金属电沉积中，结晶过程包括晶核的形成与晶粒的长大。如果晶核形成速度快，生成的晶体来不及长大，结晶就细小；反之，晶核形成速度慢，晶体就会粗大。根据结晶过电位理论^[9]，在一定时间内形成三度晶核的数目 N_n 与过电位 η 有如下关系：

$$\log N_n = A - \frac{B}{\eta^2}$$

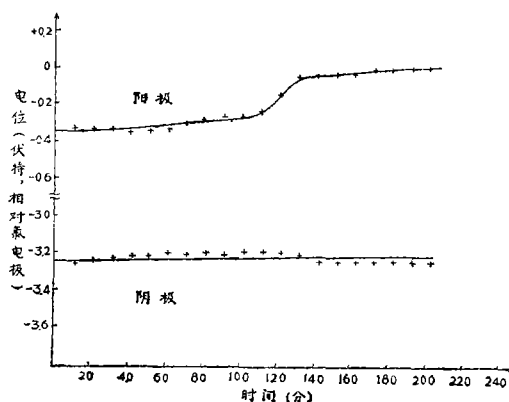
对某一电极过程，在一定温度下，A、B为常数。可见过电位增大将使晶核数目增加，导致结晶变小。

加入 SO_4^{2-} 使低价钛浓度降低，增大了阴极极化（即过电位），因而生成结晶较为细小的钛沉积物，这是符合实验事实的。

3. 用预电解方法除去硫酸根

在250安培电解槽中，含0.1% SO_4^{2-} 的熔盐在70安培电流下进行三个多小时的恒电流电解，测出电位—时间曲线如图九所示。从阴极电位—时间曲线可看出阳离子杂质较少，一开始阴极电位就达到钠的析出电位。阴离子杂质（包括加入的 SO_4^{2-} ）比较多，恒电流电解将近二小时才达到氯的析出电位。恒电流电解后 SO_4^{2-} 从0.1%降低到0.01%。

比较图六的曲线②和曲线③也可以说明进行恒电流电解能除去熔盐中的 SO_4^{2-} 。通过分析电位—时间曲线可以帮助我们找到适当的预电解电流和电解时间。因此在电解 TiCl_4 制取海绵钛时，若要除去



图九 电位—时间曲线

熔体中的 SO_4^{2-} ，可在加料电解前采用较低的电流进行一定时间的电解（即所谓预电解），然后才正式进行电解，这是行之有效的方法。

4. 几点看法

①硫酸根能明显地使钛结晶变小和变坏。在电解前期低价钛浓度较低时， $\text{SO}_4^{2-} > 0.05\%$ 便足以影响钛的结晶。因此，电解时应严格控制 SO_4^{2-} 在熔体中的含量。

②硫酸根对钛结晶的影响主要表现在蓝筐内低价钛浓度较低而钛层又未生长成形的电解前期，因此要特别注意电解前期操作。最好不要在电解前期补充加入新盐，以免引入 SO_4^{2-} 等杂质，而在电解中后期补充加盐较适合。

③硫酸根对钛结晶的影响是通过增大阴极极化，从而使结晶变小。

④预电解是除去熔盐中 SO_4^{2-} 的简便可行的方法。

参 考 文 献

- 〔1〕 Н. И. Ануфриева, Изв. АН СССР. Металлы, 3 81(1967).
- 〔2〕 中山大学金属系稀有金属化学教研室, 中山大学学报, 自然科学版, 1974年, 第4期, 82页。
- 〔3〕 中山大学金属系, 金属学报, 第11卷, 1975年, 第一期, 100页。
- 〔4〕 Ю. К. Долгмарский и Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, 198(1960).
- 〔5〕 L. I. Antropov, Theoretical Electrochemistry, 345(1972).