

短路还原法提取铁的研究 *

高运明¹⁾ 郭兴敏²⁾ 周国治²⁾

1) 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081

2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

摘要 采用氧离子导体氧化锆管与还原剂碳、含有电活性物质 FeO 的熔渣组成电化学体系, 利用原电池短路方法从氧化物熔渣中电化学还原得到了无碳金属. 实验电池组成为: 石墨, $[O]_{Fe-C(saturated)}|ZrO_2(MgO)|Cu_{(l)} + (FeO)_{(slag)}$, 钼丝. 利用电化学分析仪, 通过测定外电路电流研究了渣中 FeO 含量、温度以及外电路电阻对熔渣中 FeO 电化学还原的影响. 结果表明: 在实验条件下, 温度越高, 渣中 FeO 含量越高, 外电路电阻越小, 熔渣电化学还原就越快. 实际还原率达 95% 以上. 提出了可控氧流冶金中的一种还原方法, 发展了可控氧流冶金理论.

关键词 熔渣, 氧化锆, 原电池, 电化学还原

中图分类号 TF111.15

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)01-0087-06

STUDY ON EXTRACTION OF IRON BY THE SHORT CIRCUIT REDUCTION METHOD

GAO Yunming¹⁾, GUO Xingmin²⁾, CHOU Kuochih²⁾

1) Key Laboratory Ferrous Metallurgy and Resources Utilization, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

2) Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: GAO Yunming, associate professor, Tel: (027) 68862223, E-mail: gym_1@sina.com

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.50274008 and 50274012) and Natural Science Foundation of Hubei Province (No.2005ABA019)

Manuscript received 2005-04-29, in revised form 2005-06-04

ABSTRACT The zirconia, carbon and molten slags containing FeO were used to constitute a galvanic cell. The carbon-free metal could be directly obtained from molten oxide slags by the short circuit galvanic cell method. The following galvanic cell was assembled in the present experiment: graphite rod, $[O]_{Fe-C(saturated)}|ZrO_2(MgO)|Cu_{(l)} + (FeO)_{(slag)}$, Mo wire. Through measuring short circuit current by means of the electrochemical instrument, the electro-reduction reaction was studied by controlling factors such as temperature, the content of FeO, the external circuit resistance. The results showed that under the experimental conditions the reduction rate got larger with the elevation of temperature, the increase of FeO content and the decrease of the external circuit resistance. The actual final reduction ratio reached over 95%. A reduction method in the metallurgy with controlled oxygen flow was setup and the theory for metallurgy with controlled oxygen flow was developed.

KEY WORDS molten slags, zirconia, galvanic cell, electro-reduction

在传统的钢铁冶炼过程中, 由于反应物、产物直接接触, 在反应系统中不能形成氧的有序流动. 由此, 易造成诸如产品受污染, 能耗高, 效率低, 环境污染等一系列问题. 有鉴于此, Chou 等^[1] 最近提出了“可控氧流冶金”新理念. 在可控氧流冶金条件下, 上述缺点都能得到改善

或避免. 基于该原理, 一些研究者^[2-8] 使用氧离子导体作为介质, 进行了很多针对金属熔体的无污染脱氧研究, 也有研究者通过电解法从溶解有氧化物的熔体中直接提取金属 Li^[9], Mg^[10] 等. 本文提出了一种电化学还原新方法—短路还原法, 即采用对氧离子具有选择透过性的氧化锆管作为引导氧流的介质, 碳作为还原剂, 利用原电池短路技术, 从含有电活性物质的氧化物熔渣中提取金属 (不含碳). 这种电化学还原方法为可控氧流冶金在提取冶金方面的应用开辟了一个新的思路, 它与一般电解法不同, 除加热耗能外不需外加电能, 且产品不受还原剂的污染. 本文介绍了在实验室条件下多种因素对熔渣中 FeO 还原

* 国家自然科学基金项目 50274008, 50274012 和湖北省自然科学基金项目 2005ABA019 资助

收到初稿日期: 2005-04-29, 收到修改稿日期: 2005-06-04

作者简介: 高运明, 男, 1969 年生, 副教授, 博士

的影响结果, 并利用电池等效电路, 讨论了熔渣电化学还原时影响氧电流的因素, 以期为后续的可控氧流冶金还原技术的开发打下基础。

1 实验方法

实验在水冷钼丝炉内进行. 实验装置如图 1 所示. 炉膛内保护气为高纯氩气 (含氩大于 99.9993%), 其中炉管底部通入的氩气流量 100 mL/min; 由炉口通入到渣面的氩气流量 15 mL/min. 高纯石墨坩埚中的碳饱和和铁液作还原剂 (阳极). 熔渣为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系, 母渣组成 37% CaO -43% SiO_2 -20% Al_2O_3 , 其熔点约为 1538 K; FeO 以草酸亚铁的形式配入. 以一端封闭的 2.18% MgO 稳定的氧化锆管 (内径 12 mm, 外径 14 mm) 作为碳饱和和铁液与熔渣之间的隔离膜. 采用光谱纯石墨棒 (直径 10 mm, 长 300 mm) 作碳饱和和铁液一侧的阳极引线; 液态铜作阴极, 钼丝作熔渣一侧液态铜阴极的引线, 钼丝直径 1.5 mm. 实验原电池结构为: 石墨, $[\text{O}]_{\text{Fe-C(saturated)}}|\text{ZrO}_2(\text{MgO})|(\text{FeO})_{(\text{slag})}+\text{Cu}_{(\text{l})}$, 钼丝. 在钼丝炉高温区设置了电磁屏蔽装置, 即用钼片衬于刚玉炉管内壁, 并引导线接地. 另外, 电池外接导线也

采用接地的屏蔽线. 通过微机控制, 使用 CHI1140 型电化学分析仪采集外电路电流. 设定数据采集间隔 0.1 s, 灵敏度为 0.2 A/V, 自动滤波.

通电前把内装碳饱和和铁碳合金的石墨坩埚置于恒温带区 (长 40 mm) 的刚玉坩埚 (内径 41 mm, 外径 45 mm, 高 75 mm) 中, 在氩气保护下, 钼丝炉以 4 K/min 升到操作温度. 实验为保证液态铜阴极初始状态相同, 先将一定量的电解铜 (含 Cu 99.9%) 在氩气保护下于 1373 K 熔化, 沉积在氧化锆管内壁底部, 缓冷后再装入渣料. 实验时将装有渣料并通有氩气保护的氧化锆管缓慢下降到高温区, 直至氧化锆管封闭端置于碳饱和和铁液上方 10 mm 左右处. 同时钼丝电极引线也保持在熔渣液面上方 10 mm 处. 待渣料熔清 (约 20 min) 后, 将电化学分析仪串联在两电极引线之间, 启动电化学分析仪, 降下电极引线与熔渣中液态电极接触, 组成氧化锆管半电池. 然后把半电池浸入到碳饱和和铁液中, 组成原电池体系. 氧化锆管内外液面基本持平. 利用串接在电路中的电化学分析仪采集外电路电流, 并传送给计算机. 当外电路残余电流足够小且变化不大时, 断开电路, 结束实验.

实验条件如表 1 所示. 外电路电阻通过串入不同阻值的标准电阻调整. 为校正外电路电流, 实验还分别测定了相应条件下不含 FeO 渣液的外电路电流变化 (即空白实验). 各种条件下的空白实验直接分散反映在结果图中.

实验后, 对部分实验残渣 (经磁铁排铁) 进行全铁化学分析. 通过 CAMBRIDGE S250-MK2 型扫描电镜进行显微观察和电子探针能谱分析.

本实验条件下只有熔渣中 FeO 为电活性物质. 电极反应为: $\text{Fe}^{2+}+2\text{e}=\text{Fe}$ (阴极); $[\text{C}]+\text{O}_2=2\text{CO}+2\text{e}$ (阳极). 据 Faraday 定律, 利用式 (1) 计算熔渣中 FeO 的外电路还原率 R , 即

$$R = 100 \times \frac{M_{\text{FeO}} \cdot \int_0^t I_{\text{ex}} dt}{n \cdot m \cdot w_{\text{FeO}} \cdot F}, \% \quad (1)$$

式中, n 为参加电极反应的电子数, $n=2$; F 为 Faraday

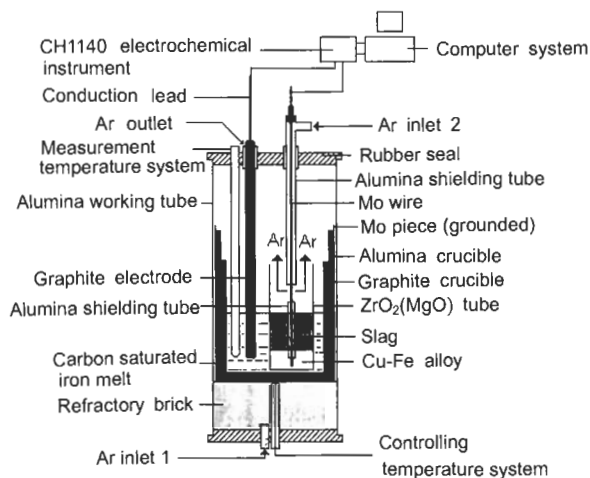


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic of experimental apparatus

表 1 实验条件与残渣化学分析结果

Table 1 Experimental conditions and chemical analysis for the residual slag

| No. | Initial FeO mass fraction, % | Temperature K | Mode of connection for external circuit | Total iron in the residual slag mass fraction, % |
|-----|---------------------------------|------------------|---|---|
| 1 | 8.00 | 1683 | Connection in direct short circuit | 0.30 |
| 2 | 16.59 | 1683 | Connection in direct short circuit | - |
| 3 | 28.41 | 1683 | Connection in direct short circuit | 0.10 |
| 4 | 8.00 | 1633 | Connection in direct short circuit | 0.40 |
| 5 | 8.00 | 1729 | Connection in direct short circuit | 0.26 |
| 6 | 8.00 | 1683 | Series connection in 1 Ω resistance | 0.15 |
| 7 | 8.00 | 1683 | Series connection in 10 Ω resistance | 0.15 |

常数, $F=96500 \text{ C/mol}$; I_{ex} 为外电路电流 (由含 FeO 熔渣的外电路电流减去空白实验的外电路电流得到); t 为时间, s; m 为渣量, $m=2.1 \text{ g}$; w_{FeO} 为渣中初始 FeO 质量分数, %; M_{FeO} 为 FeO 的摩尔质量, $M_{\text{FeO}}=72 \text{ g/mol}$.

熔渣的实际终还原率由还原前和还原后渣中化学分析的全铁含量之比经估算得到.

2 实验结果与讨论

2.1 FeO 浓度

1683 K 下不同 FeO 初始含量的熔渣短路还原的外电路电流曲线如图 2. 不同初始 FeO 含量的熔渣的还原规律基本相同. 外电路电流曲线大致可分为四个区: 第一区是在外电路短路后的很短的一段时间内, 外电路电流急剧下降. 在第二区中, 熔渣中初始 FeO 含量越大, 外电路电流也越大. 外电路电流随时间变化相对平缓, 当初始 FeO 含量达 28.41% 时, 外电路电流甚至出现一“平台”. 第三区外电路电流随时间变化又加快, 且对不同初始 FeO 含量的熔渣, 外电路电流均呈指数式衰减. 第四区外电路电流渐趋残余值, 还原基本完成. 关于电流变化特征, 将在后续工作中给予动力学定量描述.

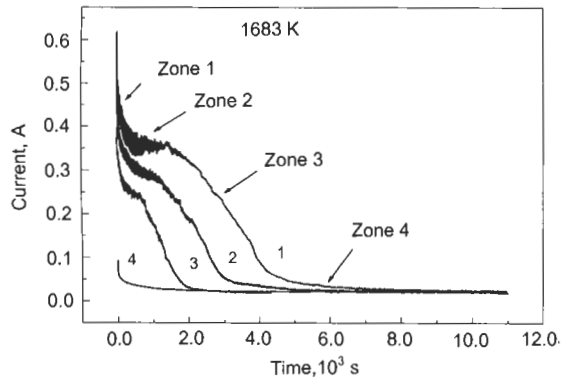


图 2 FeO 初始含量不同时熔渣还原的外电路电流变化

Fig.2 Variations of the external current with time under different initial FeO contents (mass fraction)
(1— $w_{\text{FeO}}=28.41\%$; 2— $w_{\text{FeO}}=16.59\%$;
3— $w_{\text{FeO}}=8.00\%$; 4— $w_{\text{FeO}}=0$ (blank experiment))

根据外电路电流曲线计算的外电路还原率变化如图 3 所示. 尽管外电路终还原率均在 70% 以下, 但实验后发现, 残渣颜色变白, 典型化学分析结果证实残渣全铁含量很低 (见表 1), 表明实际终还原率基本都已达到 95% 以上. 对 1683 K 下 FeO 初始含量 28.41% 的熔渣还原后的试样进行显微观察, 如图 4 所示. 从图 4a 可知, 在远离液态铜阴极的熔渣 - 氧化锆管界面附近有细小铁珠存在. 显然, 熔渣中铁离子在熔渣 - 氧化锆管界面附近也能获得电子被还原, 这里的电子只能从阳极通过氧化锆直接传递过来. 这表明氧化锆管具有电子导电性, 其电子导电构成

的内部短路电流对熔渣也有明显的还原作用. 因此, 总还原率包括了外电路电流与内部短路电流的还原作用, 外电路电流的还原率只是总还原率的一部分, 可以用外电路还原率变化反映实际还原率的变化. 同时, 发现高 FeO 的熔渣能渗透进氧化锆管, 在短路还原条件下, 甚至在氧

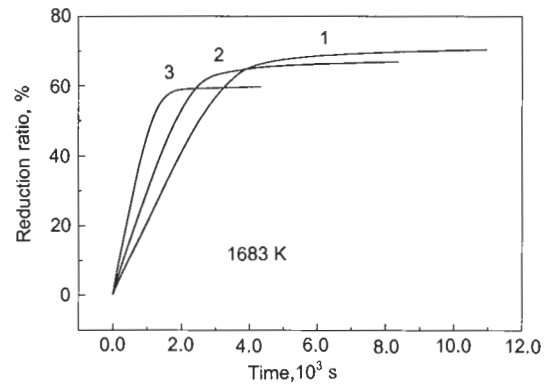


图 3 FeO 初始含量不同时熔渣还原的外电路还原率变化

Fig.3 Variations of the external reduction ratio with time under different initial FeO contents
(1— $w_{\text{FeO}}=28.41\%$; 2— $w_{\text{FeO}}=16.59\%$;
3— $w_{\text{FeO}}=8.00\%$)

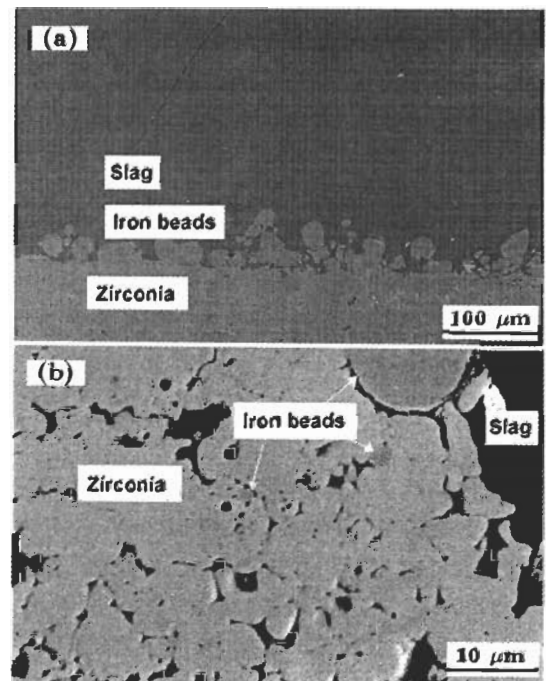


图 4 FeO 初始含量为 28.41% 的熔渣 1683 K 还原后残样的显微结构

Fig.4 Cross sectional microstructures of the residual specimens after the reduction by slag ($w_{\text{FeO}}=28.41\%$) at 1683 K

- (a) secondary electrons image, iron beads formed at the interface of slag and ZrO_2 tube
(b) back scatter electrons image, iron beads also formed at grain boundaries in ZrO_2 tube

化锆管晶界内也有铁珠生成,如图 4b 所示.因此,氧化锆管应尽量避免高温条件下在高 FeO 等侵蚀性强的熔体中工作.

随渣中 FeO 初始含量的增加,一般 FeO 活度增大,原电池初始 Nernst 电动势增加;同时熔渣熔点下降,黏度降低,传质阻力减小.因此,氧离子电流(或外电路电流)相应提高.

由于氧化锆管离子电导与氧分压无关,而电子电导随氧分压降低而增大.因此,在熔渣短路还原过程中,可认为氧化锆管离子电导不受 FeO 含量的影响.但当熔渣 FeO 浓度下降时氧分压降低,氧化锆管的电子电导会逐渐增大.这样,FeO 含量高的熔渣还原时氧化锆管电子电导还原作用会比 FeO 含量低的熔渣稍小.相应地,初始 FeO 含量高的熔渣外电路终还原率比初始 FeO 含量低的熔渣稍大.如图 3 所示.

2.2 温度

各温度下外电路电流、还原率随时间变化曲线分别如图 5, 6 所示.温度越高,熔渣还原速度越快,而熔渣外电路终还原率越低.这是因为:温度较高时,氧化锆管的离子电导率较大,氧离子传导较快;另外,熔渣黏度较低,熔渣中离子的传质较快,因此高温时通过氧化锆管的氧离子电流较大,熔渣的还原速度快.这导致熔渣中 FeO 浓度也很快下降,外电路电流下降也较快.温度较低时外电路电流下降要平缓得多,还原时间也长得多.另一方面,温度高时氧化锆管的电子电导率也较大,氧离子迁移数变小.因此,温度较高时,相对于外电路,通过氧化锆管的内部短路的电荷量份额增大,熔渣的外电路终还原率反而变小.

从熔渣还原率的变化曲线(图 6)来看,1683 K 和 1729 K 下的还原速度相差不大,而 1633 K 时的速度要慢得多.这表明:当温度高于 1683 K 后,熔渣还原速度

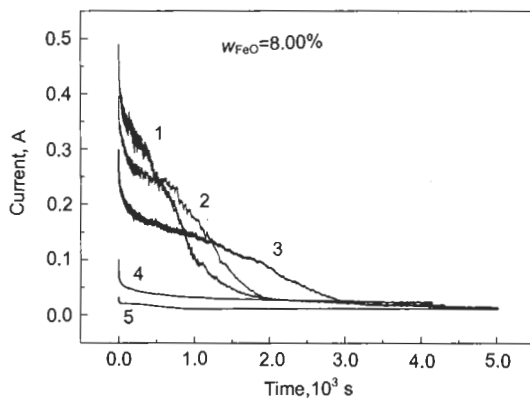


图 5 不同温度下熔渣还原的外电路电流变化

Fig.5 Variations of the external current with time at different temperatures (1—1729 K; 2—1683 K; 3—1633 K; 4, 5—Blank experiments for 1 and 3, respectively)

随温度增加幅度并不大;相反,将会增加加热耗能,加剧熔渣对氧化锆管的侵蚀.因此,适宜的操作温度选取 1683 K 为宜,高于母渣熔点约 150 K.

2.3 外电路电阻

图 7, 8 分别表示不同外电路电阻条件下熔渣还原时外电路电流及相应还原率随时间的变化.可以看出,外电路电阻小时,残余电流值较大.从图 7 可以看出,外电路串联 1 Ω 电阻时与外电路直接短路时的还原规律较接近,短路开始阶段的外电路电流值约减小一半,此时熔渣完全还原所需时间约增加一倍.但当外电路串联 10 Ω 电阻时,外电路电流值急剧减小.外电路串联 1 Ω 电阻与串联 10 Ω 电阻的外电路还原率变化较大.

对于相同 FeO 含量的熔渣,原电池初始 Nernst 电动势是一定的,氧化锆管的电阻也相同,因此原电池的外电路电阻越小,电路中总电阻就越小,从而氧离子电流越

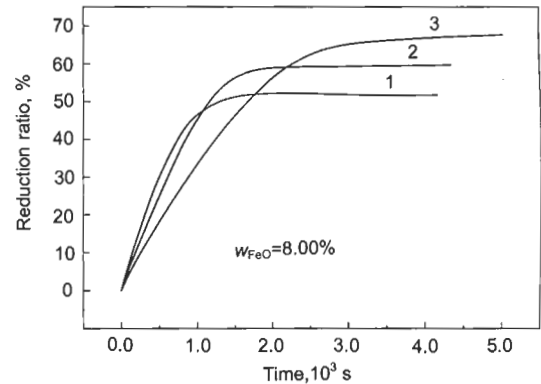


图 6 不同温度下熔渣的外电路还原率变化

Fig.6 Variations of the external reduction ratio with time at different temperatures (1—1729 K; 2—1683 K; 3—1633 K)

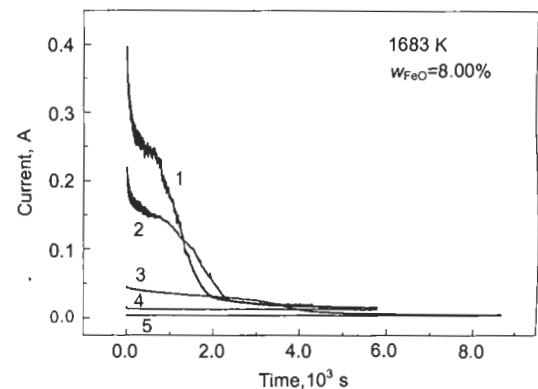


图 7 不同外电路电阻时熔渣还原的外电路电流变化

Fig.7 Variations of the external current with time under different external resistance (1—Connection in direct short circuit; 2—Series connection in 1 Ω resistance; 3—Series connection in 10 Ω resistance; 4, 5—Blank experiments for 2 and 3 respectively)

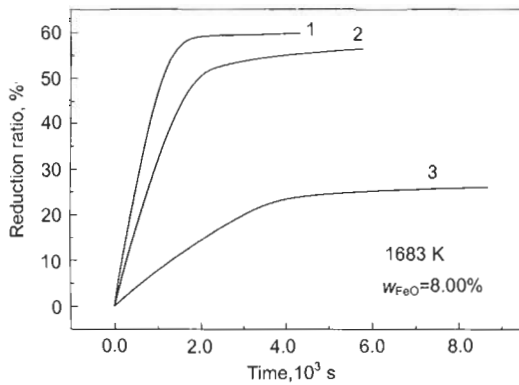


图 8 熔渣在不同外电路电阻时的外电路还原率变化

Fig.8 Variations of the external reduction ratio with time under different external resistances (1—Connection in direct short circuit; 2—Series connection in 1 Ω resistance; 3—Series connection in 10 Ω resistance)

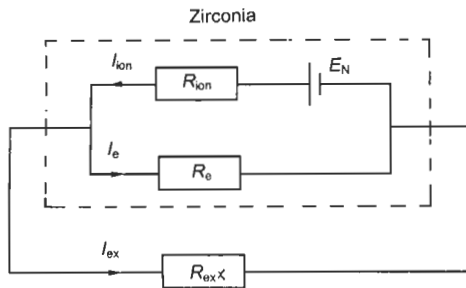


图 9 短路还原等效电路

Fig.9 Reduction equivalent circuit of the galvanic short circuit method

大, 熔渣还原就越快, 所需还原时间越短; 随着熔渣中 FeO 浓度的快速下降, 外电路电流下降也越快. 因此, 减小外电路电阻, 有利于提高熔渣电化学还原速度.

外电路电阻越大, 熔渣外电路终还原率越小. 这是因为外电路电阻增加时, 氧化锆管本身的电子电阻相对减小, 氧化锆管电子导电所起的还原作用就越大, 导致外电路通过的电荷量份额减小, 使外电路终还原率降低.

显然, 为加快熔渣的还原速度, 原电池的外电路电阻 (即短路电阻) 越小越好.

3 讨论

熔渣电化学还原速度与通过氧化锆管的氧电流大小密切相关. 氧离子电流越大, 熔渣还原越快. 利用如图 9 所示的氧化锆等效电路^[11] 可以更方便分析熔渣短路还原机理.

由图 9 可知, 氧离子电流是氧化锆管内部短路电子电流与外电路电流之和. 推得

$$I_{\text{ion}} = \frac{E_N}{R_{\text{total}}} \quad (2)$$

式中, E_N 为 Nernst 电动势; R_{total} 为电路中总电阻. R_{total} 可表示为

$$\begin{aligned} R_{\text{total}} &= R_{\text{ion}} + \frac{1}{\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{\text{ex}}}} \\ &= \frac{L}{\sigma_{\text{ion}} A} + \frac{1}{\frac{\sigma_e A}{L} + \frac{1}{R_{\text{ex}}}} \end{aligned} \quad (3)$$

这里, R_{ion} , R_e , R_{ex} 分别为氧化锆的氧离子电阻、电子电阻以及外电路电阻; L 为氧化锆管的厚度; A 为氧化锆管的有效面积; σ_{ion} , σ_e 分别为氧化锆管的氧离子电导率和电子电导率.

可见, 在构成原电池情况下, 降低 R_{total} 或增大 E_N , 均可增加 I_{ion} . 若要提高氧离子电流, 加快熔渣还原速度, 可以对体系各组成部分分别采取如下措施:

(1) 增大 Nernst 电动势. 例如提高熔渣侧 FeO 活度, 或使用更强的还原剂, 或使提取金属在阴极合金化, 都能提高 Nernst 电动势.

(2) 降低电路总电阻. 外电路短路可降低总电阻, 外电路短路电阻越小越好. 降低外电路电阻采取的措施包括: 选用粗、短、电导率大的材料通过电池外电路联结阴极与阳极; 减小电路中接触电阻等. 另外, 还可以降低氧化锆管离子电阻、电子电阻, 包括: 提高氧化锆管氧离子电导率、电子电导率 (即采用高电导率的混合导体); 减小氧化锆管厚度; 增大接触面积等.

(3) 温度对熔渣电化学还原速度影响较复杂. 它对电路中总电阻、Nernst 电动势以及熔渣中离子的迁移等都有不同程度的影响, 熔渣电化学还原速度是这些因素综合影响的结果. 一般温度升高时熔渣电化学还原速度增加.

上述分析结果与实验结果是一致的, 证明了上述分析的可行性.

4 结论

(1) 采用氧化锆管与还原剂碳、含有 FeO 的熔渣组成电化学体系, 利用原电池短路技术从氧化物熔渣中电化学还原得到无碳金属. 本方法发展了可控氧流冶金理论.

(2) 实验研究了温度、FeO 含量以及外电路电阻对熔渣电化学还原的影响. 在实验条件下, 温度越高, 渣中 FeO 含量越高, 外电路电阻越小, 熔渣电化学还原就越快. 实际终还原率达 95% 以上.

参考文献

- [1] Chou K C, Gao Y M, Guo X M, Lu X G, Xu K D. *Proceedings of the 10th Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel*, Chiba, Japan: The Iron and Steel Institute of Japan, 2004: 162
- [2] Oberg K E, Friedman L M, Boorstein W M, Rapp R A. *Metall Trans*, 1973; 4: 75

- [3] Yuan S, Pal U, Chou K C. *J Am Ceram Soc*, 1996; 79: 641
- [4] Soral P, Pal U, Larson H R, Schroeder B. *Metall Mater Trans*, 1999; 30B: 307
- [5] Hu X J, Xiao L, Li F S, Lu X G, Li L F, Chou K C. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 316
(胡晓军, 肖莉, 李福, 鲁雄刚, 李丽芬, 周国治. 金属学报, 1999; 35: 316)
- [6] Li F S, Lu X G, Jin C J, Chou K C, Zhu L X, Hu X J, Li Z Y, Wang F, Shen Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 287
(李福, 鲁雄刚, 金从进, 周国治, 朱立新, 胡晓军, 李泽亚, 王峰, 沈强. 金属学报, 2003; 39: 287)
- [7] Li F S, Lu X G, Jin C J, Chou K C, Zhu L X, Hu X J, Li Z Y, Wang F, Shen Q. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 673
(李福, 鲁雄刚, 金从进, 周国治, 朱立新, 胡晓军, 李泽亚, 王峰, 沈强. 金属学报, 2004; 40: 673)
- [8] Lu X G, Liang X W, Yuan W, Sun M S, Ding W Z, Chou K C. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 113
(鲁雄刚, 梁小伟, 袁威, 孙铭山, 丁伟中, 周国治. 金属学报, 2005; 41: 113)
- [9] Semkow K W, Sammells A F. *J Electrochem Soc*, 1987; 134: 2088
- [10] Woolley D E, Pal U, Kenney G B. *High Temp Mater Processes*, 2001; 20: 209
- [11] Wang C Z. *Research Methods of Physical Chemistry in Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 150
(王常珍. 冶金物理化学研究方法. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 150)