

文章编号:1000-582X(2006)08-0123-04

利用电池短路法从金川渣中提取金属*

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:在 MgO 稳定的氧化锆管内装金属银与金川炼镍弃渣, 于 1 873 K 温度下置于碳饱和铁液中, 组成如下原电池: 石墨 | [O]_{Fe+C饱和} | ZrO₂(MgO) | (FeO)_(slag) + Ag_(l) | Mo. 其中碳饱和铁液作阳极, 渣中的银液作阴极. 将原电池短路, 电子通过外电路在两极间传递. 通过电化学分析仪测定外电路的短路电流, 监测金川渣电化学还原变化. 该方法利用还原剂碳非接触式电化学还原金川渣, 提取金川渣中的有价金属铁、镍、铜等, 获得无碳铁合金, 提供了一个从冶金弃渣中回收有价金属的新途径.

关键词:冶金渣; 电化学还原; 氧化锆; 电池

中图分类号: TF111.5

文献标识码: A

20 世纪 60 年代开发建设的甘肃金川有色金属公司是我国镍、钴、铜的生产基地. 金川炼镍弃渣含有铁、镍、铜等有价金属, 是冶炼耐蚀钢所必需的金属元素. 现在每年排放炼镍弃渣量约 70 万吨, 这相当于排放掉了约 28 万吨铁、1 500 吨镍、850 吨铜、770 吨钴. 如何回收这些有价金属, 是全量和最大价值综合利用金川弃渣的重要问题之一. 以前金川渣多在熔融或固态下采用与还原剂碳直接接触的方式还原, 但只能获得含碳铁合金^[1-3], 不能得到纯金属或不含碳的合金. 另外, 在熔融状态下还原, 熔渣与还原剂充分混合, 反应过于激烈, 有泡沫渣出现, 甚至导致喷溅, 且存在渣量大, 液态高 FeO 渣对炉衬侵蚀严重等问题; 在固态下直接还原, 由于金川渣中铁主要以橄榄石相存在^[4], 又导致还原困难, 且存在铁、渣分离等问题. 氧化物熔渣可认为是含有氧离子、各类阳离子及复合离子团的一种电解质(或离子熔体), 而部分稳定的氧化锆对氧离子具有选择透过性, 前人已利用熔渣、氧化锆的这些性质构成电池, 采用氧泵法(外加电压)从各自的氧化物熔体中直接提取了金属锂^[5]、镁^[6-8]、钽^[7]等. 笔者首次尝试将电池短路法(不需外加电压)应用于冶金

废渣——金川渣的还原, 以提取其中的有价金属. 该电化学还原方法不仅在建立冶金新流程方面具有一定意义, 而且提供了一个从冶金弃渣中回收有价金属的新途径, 可获得附加值较高的产品.

1 实验

实验所用金川渣成分列于表 1 中, 其中有价金属 Cu、Ni、Co 以单质计. 实验原理及实验装置可参看文献 [9-10]. 实验在通有高纯氩气(含 Ar 不低于 99.999 3%)保护的钼丝炉内进行. 采用的电池结构为: 石墨棒 | [O]_{Fe+C饱和} | ZrO₂(MgO) | (FeO)_(slag) + Ag_(l) | Mo 丝. 其中, 碳饱和铁液作阳极(还原剂), 渣中银液(含银 99.99%)作阴极, 一端封闭的 MgO 稳定的氧化锆管作碳饱和铁液与金川熔渣之间的隔离膜. 石墨棒作阳极引线, 钼丝(含钼 99.99%)与熔渣中的银液相连, 作阴极引线. 实验时氧化锆管内外液面基本持平. 所有的实验称取的金川渣质量均为 2.2 g, 阴极银质量为 3.9 g, 实验温度均为 1 873 K.

表 1 金川渣主要化学成分

组成	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cu	Ni	Co	Fe	MFe:1.87 FeO:38.78
含量	1.43	33.52	1.03	6.92	0.32	0.39	0.08	39.80	Fe ₂ O ₃ :11.10

* 收稿日期:2006-03-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50274008, 50574011); 湖北省自然科学基金资助项目(2005ABA019)

作者简介:高运明(1969-), 男, 湖北云梦人, 武汉科技大学副教授, 博士, 主要从事钢铁冶金及冶金资源综合利用方向的研究.

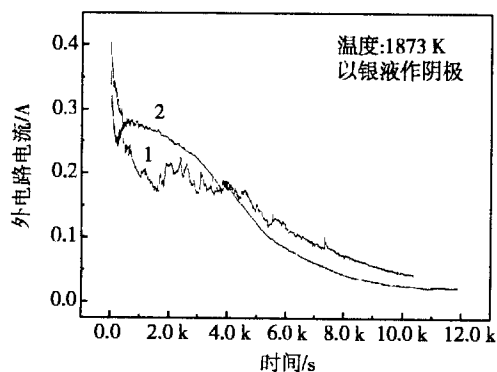
实验安排有连续短路还原与间断短路还原2种方式,通过外接CHI1140型电化学分析仪控制连续短路或间断短路,测定相应的电流、电势值,并将数据传送给计算机.数据采集时间间隔1s.在连续短路还原中,连续采集外电路电流(即短路电流),此时进行了2个实验:一个只用金川渣(实验NO₁),另一个是在相同质量的金川渣中配加无水Na₂CO₃(实验NO₂).其中实验NO₂配加的无水Na₂CO₃折算成Na₂O,占金川渣质量的3%.

在间断短路还原中,也只用金川渣(实验NO₃),在还原过程进行一定时间后断开外电路,测定电池此时相应的开路电势,然后再闭合外电路,采集外电路电流,如此反复多次.在外电路电流足够低且变化不大时停止数据采集,结束实验.实验完毕后,部分试样在CAMBRIDGE S-360型扫描电镜下进行显微观察和电子探针能谱分析.

2 结果与讨论

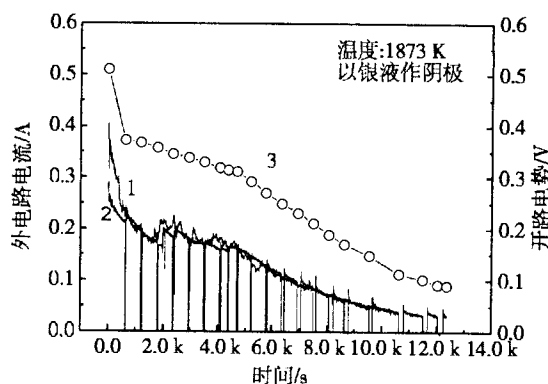
图1为金川渣电化学还原的外电路电流曲线.金川渣配加3%Na₂O,可调整黏度、熔点、碱度等性质,其前期外电路电流有一定增加,但后期电流下降也稍快,表明电化学还原速率有所增加.在图2中,连续还原与间断还原的外电路电流曲线基本相同.在间断还原中,断开电路期间,外电路电流为零,重新闭合后的外电路电流比断开前的稍大,可达0.005~0.020A,且很快达到断开前的水平.间断还原过程中的开路电势与外电路电流的变化趋势是一致的,即还原过程中开路电势随外电路电流的不断降低而减小.

金川渣(见表1)中非铁氧化物主要为SiO₂和MgO.结合SiO₂-MgO相图^[11]可知,在电化学还原过程中,随着金川渣中铁氧化物和其它有价金属氧化物含量的不断下降,熔渣熔点会逐渐提高(甚至超过1873K),离子扩散越来越慢,还原电流也会越来越小.当熔渣处于凝固状态时,电化学还原会停止.最终残渣中还会残存有一定数量的FeO没有被还原,如图3中所示.



1 - 金川渣(实验NO₁); 2 - 金川渣+3%Na₂O(实验NO.2)

图1 金川渣还原的外电路电流变化



1 - 连续还原电流(实验NO.1); 2 - 间断还原电流(实验NO.3);
3 - 间断还原期间测定的开路电势(实验NO.3)

图2 间断还原与连续还原的开路电势与外电路电流的变化

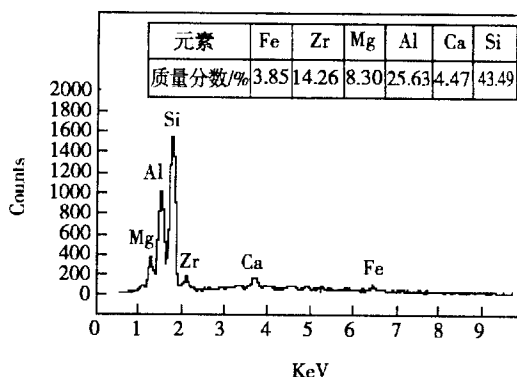


图3 残渣(实验NO₂)电子探针能谱图

图4是还原后的阴极物照片.由于析出的金属铁不溶于银液,银阴极基体与析出金属之间存在明显的界限,有利析出金属与阴极的分离.实验1873K的高温条件下,铁与钨极易合金化^[12],析出的液态铁富集在钨丝引线周围,导致钨丝易溶解于铁液中.图5是在银阴极A上析出金属的显微组织.很明显,析出金属中有2种组织B和C.灰白组织B的能谱分析如图6(a)所示,可见其中钨含量较高,达45%以上;灰黑组织C的能谱分析如图6(b)所示,其中含铁达87%,钨含量仅10%,其中也富集有从金川渣中还原出来的镍、铜、硅等.由于金川渣中SiO₂含量很高,1873K的温度下也有少量硅能被还原出来.

现有研究表明^[10,13],在碳饱和铁液中,实验中使用的氧化锆管具有较大电子导电性,氧化锆管可直接输送阳极释放的电子到金川熔渣中.因此,在氧化锆管与熔渣的界面也有很多金属珠形成,在液态下更易汇集长大,如图7所示,能谱分析(见图8)表明金属珠A主要是金属铁,也有少量硅.熔渣总的还原率应包括通过外电路电流的还原作用以及通过氧化锆管本身的电子电流的还原作用.由于金川渣成分复杂,没有进行相应空白实验,无法通过电量得到准确的外电路还原率或总还原率.

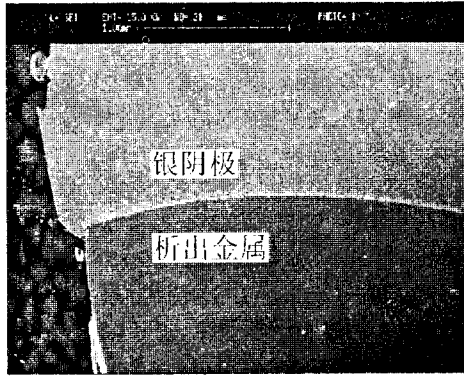
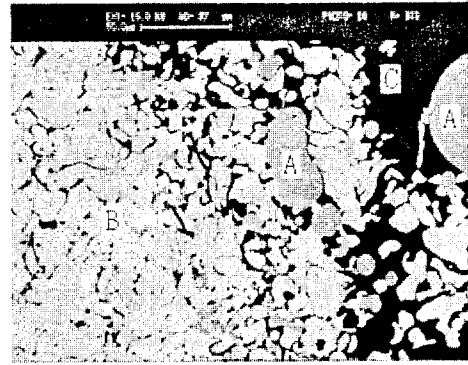
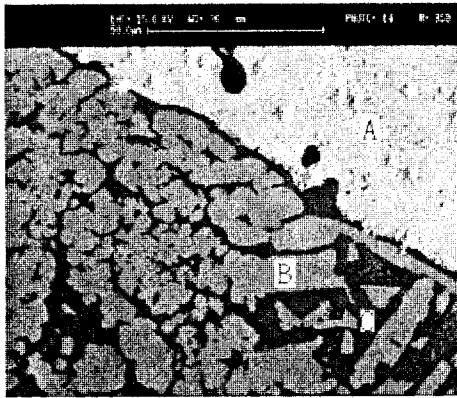


图4 阴极沉积物典型照片



A - 金属珠; B - 氧化锆; C - 渣
图7 氧化锆管与渣界面照片



A - 银; B - 高铝合金; C - 高铁合金
图5 银阴极上析出金属的显微组织

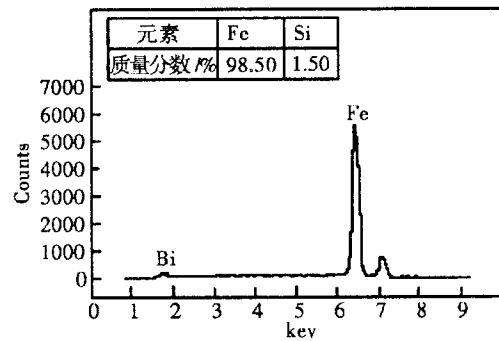


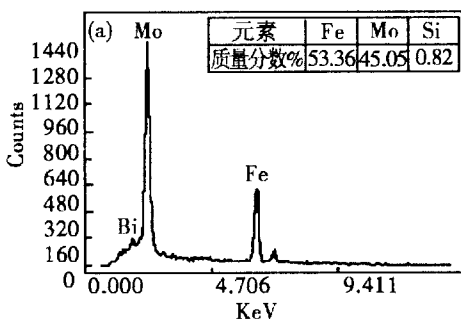
图8 界面金属珠的电子探针能谱图

剥离,以致溶解.如图7所示,可清楚看出熔渣沿晶界向氧化锆管内扩散,甚至在氧化锆管内也有金属生成.由于 ZrO_2 是酸性氧化物,一般酸性渣对 ZrO_2 管侵蚀不大,但在高温下高 FeO 的熔渣对 ZrO_2 管有侵蚀作用^[14-16].此时,渣可沿 ZrO_2 管的晶界和微孔向内渗透,或与 ZrO_2 管中杂质成分发生化学反应,而使之不同程度地受到侵蚀.图4是残渣的能谱分析,表明其中已有 ZrO_2 进入.温度、渣中 FeO 含量越高,反应时间越长,则侵蚀越严重.因此,采用本方法提取金属,应避免在侵蚀性熔体中长时间使用.

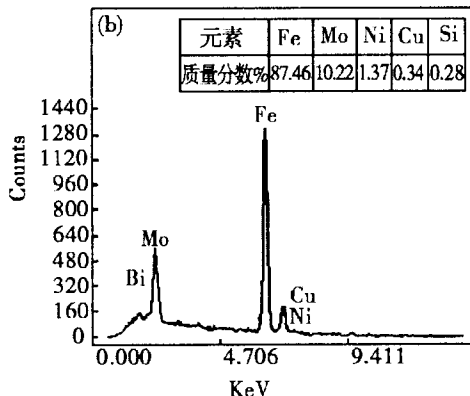
该电化学还原方法不限于从含 FeO 熔渣中提取金属铁.实验室已经证实熔渣中 NiO、CuO 等也可采用相同方法还原.原则上,依据实验原理,改变还原剂和溶解有相应提取金属氧化物的熔体,可以提取其它金属.氧离子导体隔离膜也可以不限于 ZrO_2 基的固体电解质或混合导体.该方法对提炼少量高纯度金属或合金方面尤其具有吸引力.但采用本方法时,应针对提取的金属,选择合适的电极、电极引线,以消除其对提取金属的污染.另外,本方法只能适用于对氧离子导体侵蚀性小的熔体.

3 结论

以碳饱和的铁液作还原剂,以液态银作阴极,以 MgO 部分稳定的 ZrO_2 管作隔离膜,利用原电池短路法,在 1 873 K 的温度下可以从金川渣中提取不含碳



(a)高铝合金



(b)高铁合金

图6 析出金属中灰白组织 B 电子探针能谱图

实验也观察到金川渣对氧化锆管的侵蚀较严重.在氧化锆管壁与金川渣界面附近, ZrO_2 晶粒被熔渣所

的有价金属合金(Fe-Ni-Cu合金).该方法提供了一个从冶金弃渣中回收有价金属的新途径.

参考文献:

- [1] 白彦贵,朱果灵,张柏汀.金川提镍弃渣提铁基础研究[J].钢铁研究学报,1994,6(S.1):65-72.
- [2] 金岩,王文忠,张崇民.金川弃渣提铁反应动力学研究[J].东北大学学报,1998,19:28-32.
- [3] 兰新哲,贺昕,周国治,等.熔融还原法从金川闪速炉渣制备低合金铁[J].稀有金属材料与工程,2001,30(S):278-281.
- [4] 郭兴敏,高运明,周国治,等.金川闪速炉贫化渣渣相结构及还原性能的研究[A].冶金研究[C].北京:冶金工业出版社,2002:346-351.
- [5] SEMKOW K W, SAMMELLS A F. The indirect electrochemical refining of lunar ores[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(8): 2088-2089.
- [6] KRISHNAN A, LU X G, PAL U. Solid oxide membrane process for magnesium production directly from magnesium oxide[J]. Metall Mat Trans B, 2005, 36(4): 463-473.
- [7] PAL U, KRISHNAN A, LU X G. Solid oxide membrane (SOM) technology for cost effective and environmentally sound production of metals and alloys directly from their oxides and ore concentrates[J]. JOM, 2004, 56(11): 245.
- [8] WOOLLEY D E, PAL U, KENNEY G B. Electrowinning magnesium metal from MgCl₂ - NdOCl melt using solid - oxide - oxygen - ion - conducting membrane technology[J]. High Temp Mater Processes, 2001, 20(3-4): 209-218.
- [9] 高运明,郭兴敏,周国治.熔渣无污染短路电化学还原分析[J].中国有色金属学报,2006,16(3):1-6.
- [10] 高运明,郭兴敏,周国治.氧化物熔渣的电化学还原[J].钢铁研究学报,2005,17(2):19-23.
- [11] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Slag Atlas[M]. D - Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995: 88.
- [12] 虞觉奇,易文质,陈邦迪,等.二元合金状态图集[M].上海:上海科学技术出版社,1987.
- [13] 高运明,郭兴敏,周国治.氧化锆试样电子导电特征氧分压的测定[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2005,28(4):333-335.
- [14] CHUNG Y D, SCHLESINGER M E. Interaction of CaO - FeO - SiO₂ slags with partially stabilized zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(3): 611-616.
- [15] VAN WIJINGAARDEN M J U T, DIPPENAAR R J. The Use of Zirconia - based Solid Electrolytes for the Rapid Determination of Iron Oxide Activities in Iron - and Steel - making Slags[J]. J S Afr Inst Min Metall, 1986, 86(11): 443-453.
- [16] BYGDEN J, DU SICHEN, SEETHARAMAN S. Thermodynamic activities of FeO in CaO - FeO - SiO₂ slags[J]. Steel Research, 1994, 65(10): 421-428.

Extraction of Metal from Jinchuan Slag by Short Circuit Galvanic Cell

GAO Yun-ming¹, GUO Xing-min², ZHOU Guo-zhi²

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

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

Abstract: A one-end-closed magnesia-stabilized zirconia tube was charged into an amount of Jinchuan slag and electrolytic silver. The zirconia tube was immersed in carbon saturated iron melt at 1873K. The following galvanic cell was assembled: graphite rod | [O]_{Fe-C saturated} | ZrO₂(MgO) | Ag_(l) + (FeO)_(slag) | Mo wire. Thereinto, the carbon saturated iron melt was used as anode and liquid silver as cathode. The galvanic cell was shorted circuit and the electrons were transferred between the electrodes through the external circuit. The external circuit current was measured by a multi-function electrochemical instrument to observe electrochemical reduction of Jinchuan slag. This method extracts valuable metals such as iron, nickel, copper and obtained carbon-free ferroalloy through contactless electrochemical reduction of Jinchuan slag by carbon saturated iron melt. It provides a new approach to reclaiming valuable metals from metallurgical waste slag.

Key words: metallurgical slag; electrochemical reduction; zirconia; galvanic cell

(编辑 陈移峰)