

文章编号:1673-9981(2007)03-0178-04

熔盐电脱氧法研究进展

郭春芳,董云会,于先进

(山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 简要回顾了熔盐电脱氧法的发展过程,阐述了国内外熔盐电脱氧法的发展现状,最后讨论了熔盐电脱氧法所存在的问题。

关键词: 熔盐电解; 熔盐电脱氧; 进展

中图分类号: TF 111; TF 803.26

文献标识码: A

熔盐电解法是工业生产中制备金属及合金的常用方法,已有很久的历史,在工艺和基础理论方面的研究都取得了一定的成果。熔盐电脱氧(FFC)法是近年来发展的一种新型、无污染的新技术^[1], CHEN 等人^[2]首先发表了关于熔盐电脱氧法的论文。该法对于开拓新技术、新工艺在冶金中的应用,提高效率、节能、减少污染等均有重要实际意义。

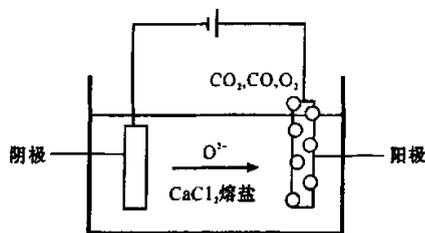


图1 FFC法示意图

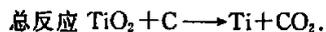
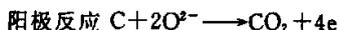
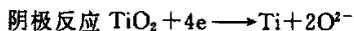
Fig. 1 Schematic diagram of FFC process

1 国外熔盐电脱氧法的研究进展

1.1 FFC法

1997年剑桥大学材料系的 Derek Fray 等人^[3],以TiO₂为阴极,石墨碳棒为阳极,在电解电压2.5V、950℃的CaCl₂熔盐电解质中电解,直接电解获得α相金属钛,1998年申请了专利。

FFC法是在高温熔盐电解质中把金属化合物直接还原为金属单质或合金的一种电化学方法。它具有创新性,可工业化生产。一般FFC法的反应机理分为氧的离子化、O²⁻的溶解和O²⁻的扩散和阳极放电。到目前为止,几乎所有的研究仅限于氧化物的还原。以TiO₂制备Ti为例(图1),其反应如下:



FFC法与熔盐电解法有本质的不同,它是一种直接把金属与氧分开而得到金属单质的方法,在反应过程中不释放Cl₂,没有强腐蚀性和污染环境的化学物质生成。其优点为:(1)以单一或混合金属氧化物为原料,经一步电解得到杂质含量低的金属或合金,可避免一般合金制备过程中存在的氧化、偏析等问题;(2)金属产物纯度高、粒度均匀,可通过调节电解参数来降低产物中残余的氧含量,如提高电解温度及延长电解时间等;(3)产品适用于粉末冶金成型,不需要铸造、机械加工等工序,降低了生产成本;(4)该方法适用于多种金属,尤其是难加工、成本高、活性强的金属;(5)工艺可程序化,易于操作和控制,降低了劳动强度;(6)生产周期短,能耗低。

FFC法的缺点:(1)电流效率低。由于采用溶解

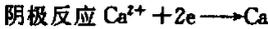
收稿日期:2006-10-26

作者简介:郭春芳(1977-),女,山东德州人,硕士研究生。

氧能力较高的 CaCl_2 熔盐体系,金属产物中氧含量比较高,要降低氧含量必须进行过量电解,同时电解过程中熔盐反复地被氧化、还原,造成电流效率降低。目前,FFC法的电流效率不足50%。(2)该法对原料纯度要求高。

1.2 OS法

FFC法掀起了一股研究熔盐电脱氧法制备金属单质的热潮。日本京都大学^[4]在FFC法的基础上,提出了一种新方法——OS法(图2),以提高电解效率。此法与FFC法不同的是,要在氧化物阴极中加入少量的单质Ca作为电解开始的引发剂,随反应的进行 CaCl_2 熔盐中的CaO不断电解,产生的单质钙用于钙热反应。950℃时,CaO在 CaCl_2 中的电解电压为1.66V,而 CaCl_2 的电解电压为3.2V,OS法的电解电压为3V左右,因此反应可以顺利进行。其反应如下:



OS法不仅具有FFC法的所有优点,而且提高了电流效率,弥补了FFC法电流效率低的不足,进一步完善了FFC法;OS法的还原反应副产物为CaO,它可被电解成Ca,并放热,有效地利用了热能。美国Olson和Mishra等人、英国Dring等人及澳大利亚BHPBilton公司、电力中央研究所等对此法也进行过研究。目前,人们采用此法以工业模拟试验设备进行工业生产试验。

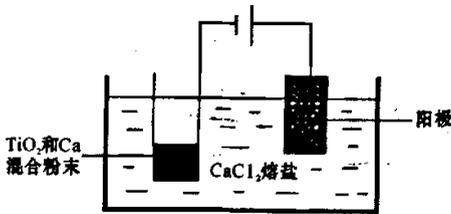


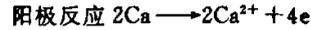
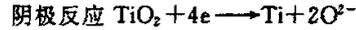
图2 OS法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of OS process

1.3 EMR-MSE法

在OS法的基础上,2004年Suzuki^[5]提出了金属氧化物的钙热还原和电解熔融 CaCl_2 中掺入CaO来制取还原剂Ca的方法——MSE法。同年,日本东京大学I.I.PARK等人^[6]提出了EMR法,目的是

降低产物中的杂质含量。EMR法和MSE法联合,即EMR-MSE法,不仅可以有效地降低产物中的杂质含量,而且可以提高电解效率。此法是将 CaCl_2 熔盐中浸过的金属氧化物粉末或成型块盛在不锈钢容器中,由EMR法制取的还原剂Ca参与脱氧反应,生成金属Ti,而同时金属Ti又与电解析出的Ca通过类似合金化过程蓄积,并在另一场所进行Ca氧化,制得金属产物,产物纯度可达99.5%。该法便于降低产物中的杂质含量和产物的收集。EMR-MSE法工艺流程主要包括以下几步:(1)电解前将作为电解质的无水 CaCl_2 置于真空装置中,在200℃干燥12h;(2)将 TiO_2 在900℃和氩气气氛下电解;(3)电解结束后,取出不锈钢容器,用蒸馏水浸泡产物24h,使 CaCl_2 和CaO溶解,再用醋酸和盐酸过滤产物;(4)将产物干燥后研磨成粉,用蒸馏水、酒精和丙酮漂洗,最后在真空容器中干燥。此法的电极反应为:



2 国内熔盐电脱氧法的研究进展

2.1 改进的FFC方法

目前,世界上熔盐电脱氧的研究还处于初期发展阶段,无论在研究的深度和广度方面都有待进一步提高。近几年,国内在这方面的研究也在稳步地进行着,如东北大学、上海大学、北京科技大学、武汉大学电化学研究中心和昆明理工大学等单位有望在今后几年内在优化工艺条件、提高电流效率及阴极的反应活性等方面取得突破性进展。2004年东北大学冶金物理化学研究所邓丽琴^[7]采用改进的FFC法,

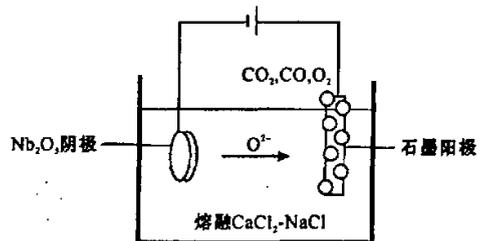


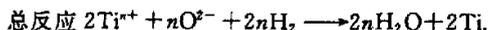
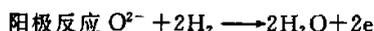
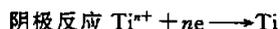
图3 改进的FFC法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of FFC process improved

以烧结的 Nb_2O_5 为阴极, 石墨坩埚为阳极, 制备了金属铌(图 3), 这是国内用熔盐电脱氧法制备金属单质的第一篇公开发表的研究性论文. 此法与 FFC 法不同的是, 选用 800°C 的 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 混合熔盐作为电解质. 文献[8-11]报道, 采用改进的 FFC 法可制备出 Ta, Dy, DyFe_2 , Nb_3Sn 等金属或合金.

2.2 SOM 法

2005 年上海大学的赵志国等人^[12]在 FFC 法的基础上提出了固体透氧膜技术——SOM 法(图 4). 该法是将含钛的氧化矿熔于熔点低、溶解度大的熔盐体系中, 熔盐电解质体系可由 $\text{MCl}_m\text{-MF}_m\text{-TiO}_x$ (M 为 Na, Ca, K 等) 组成, 通过控制参与电解反应的带电离子, 使参与电解反应的物质为 TiO_2 . 该法的阴极材料为石墨, 阳极是表面覆盖氧渗透膜的多孔金属陶瓷涂层. 由于可传导氧离子的固体透氧膜将阳极和熔融电解质隔离, 因此参与阳极反应的阴离子只有 O^{2-} . 电解过程中, 在阳极端通入还原气体 H_2 , 则生成的产物是 H_2O , 而不是 CO , CO_2 或 Cl_2 . 此法的电极反应为:



SOM 法的特点是: 直接从金属氧化物的矿石中提取金属单质; 不消耗阳极; 只要透氧膜稳定, 即使在电解槽上施加相当高的电压, 也不会导致熔盐电离; 提高了生产率, 降低了生产成本. 虽然此方法具有其它方法无法比拟的优越性, 但要实现工业化生产, 仍需致力于研究和解决以下问题: 固体透氧膜和多孔金属陶瓷涂层的制备方法及对电解过程的影响; 不同熔盐体系中金属电解析出的动力学行为; 考察和对比混合导体替代固体电解质透氧膜的可能性与效果; 归纳总结出包含各种综合因素的直接电解

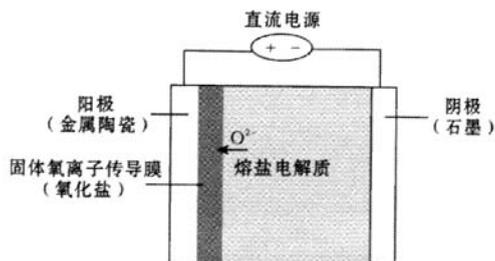


图 4 SOM 法工艺示意图

Fig. 4 Schematic diagram of SOM process

制备金属的控制理论. 其中熔点低、溶解度高、挥发性低的熔盐体系的选择以及固体透氧膜和多孔金属陶瓷涂层的制备是该方法要解决的关键问题.

2.3 ZJG 法

目前, 直接电解还原氧化物提取金属单质的方法很多, 如 FFC 法、OS 法、EMR-MSE 法、改进的 FFC 法及 SOM 法等, 但由于各种技术原因, 这些方法都无法实现工业化生产. ZJG 法^[13]是以 FFC 法为基础发展起来的一种改进的熔盐电脱氧方法. 它首先克服了 FFC 法、OS 法电解过程中带入 Ca, Mg 等杂质的问题, 电解得到的金属纯度可达 99.99%; 其次还解决了 FFC 法、OS 法、EMR-MSE 法等普遍存在的电流效率低的难题, 其实验室电流效率一般保持在 89%; 电解所得产物易分离, 可连续作业, 容易实现工业化生产. 2005 年 11 月 3 日, 攀钢(集团)公司和北京科技大学正式签署“金属钛新型提取技术—ZJG 法”合作合同, 标志着 ZJG 法正式进入产业化进程.

3 熔盐电脱氧法存在的问题

目前, 熔盐电脱氧法的关键问题是^[14]: 在理论上揭示氧化物直接电解脱氧机理、探明电解过程的动力学行为; 在技术上获得满足经济技术指标要求的合理电解工艺条件. 熔盐电脱氧法还有许多问题需要研究和解决: 如阴极材料的制备; 电解过程中电极与熔盐介质的界面现象; 电解过程中电化学反应的机理; 氧化物电极的结构变化(电解前后氧的分布、氧含量的变化); 脱氧步骤、氧离子的扩散行为及脱嵌机理; 电解工艺参数与合金显微硬度、微观结构、表面形貌的相互关系; 确定合理的电解工艺参数、改善电解过程的技术经济指标等. 只有认识和解决上述问题, 才能更好地使这一新方法应用于工业生产中.

4 结 语

熔盐电脱氧法是近年来发展的一种新型、无污染、绿色冶金新技术, 具有高效、节能、成本低、可连续生产等特点. 目前, 人们正研究用该法制备钹基稀土合金、NbTi 超导合金、NdFeB 磁性合金和 NiTi 形状记忆合金等. 现有的生产工艺各有优缺点, 完美的工艺还需不断探索和研究.

参考文献:

- [1] MOHANDAS K S,FRAY D J. FFC cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis; an overview[J]. Trans Indian Inst Met, 2005, 57: 579-592.
- [2] CHEN G Z,FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride [J]. Nature, 2000, 407: 361-364.
- [3] FRAY D J, FARTHING T W, CHEN G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution electrolysis in a fused salt; UK, 99/01781[P]. 1998-06-05.
- [4] 刘松利,白晨光,李泽全,等. 融盐电解法提取金属钛的研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版, 2006, 23(1): 48-51.
- [5] SUZUKI R O. Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten $CaCl_2$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66 (1): 461-465.
- [6] PARK I I, TAKASHI A, TORU H O. Production of titanium powder directly from TiO_2 in $CaCl_2$ through an electronically mediated reaction[J]. J Phy Chem Solids, 2005, 66 (1): 410-413.
- [7] 邓丽琴,许茜,李兵,等. 电脱氧法由 Nb_2O_5 直接制备金属铌[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 541-545.
- [8] 吴艳. 熔盐电脱氧法由金属氧化物制备 Nb_3Sn 化合物[D]. 沈阳:东北大学, 2005.
- [9] 胡小锋,许茜. $CaCl_2-NaCl$ 熔盐电脱氧法制备金属钽[J]. 金属学报, 2006, 42(3): 285-289.
- [10] 谢宏伟. $DyFe_2$ 合金制备的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2004.
- [11] 廖路强. TiO_2 原位还原制取钛过程的阴极制备及电解条件研究[D]. 沈阳:东北大学, 2003.
- [12] 赵志国,鲁雄刚,丁伟中,等. 利用固体透氧膜提取海绵钛的新技术[J]. 上海金属, 2005, 27 (2): 40-43.
- [13] 弓丽霞,杜剑桥. 电解法制取金属钛可望获得成功[J]. 稀有金属快报, 2006, 25(3): 46-47.
- [14] 汪的华,陈政. 熔盐电化学创新研究[J]. 电化学, 2005, 11(2): 119-124.

Development of molten salt electrodeoxidation

GUO Chun-fang, DONG Yun-hui, YU Xian-jin

(College of Chemical Engineering of Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: This article briefly looks back to the development process of the molten salt electrodeoxidation and FFC process, and elucidates the status of molten salt electrodeoxidation at home and abroad. Lastly the existing problems are discussed in the paper.

Key words: molten salt electrolysis; electrodeoxidation; development