

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25C 3/36 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510119117.2

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1807697A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510119117.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 孟 健 吴耀明 张洪杰 房大庆  
唐定骧 申家成 鲁化一 王鸿燕

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

### [54] 发明名称

复合阴极熔盐电解稀土 - 镁中间合金的制备方法

### [57] 摘要

本发明属于复合阴极熔盐电解稀土 - 镁中间合金的制备方法。在熔融氯化物体系中,实现了在同一电解槽中,上浮液态镁阴极、下沉液态高浓度稀土镁阴极和非自耗铅直表面中等浓度稀土镁液态阴极共存,电化学沉积同时发生在三维空间的阴极表面。在相同电流密度下提高产能;在相同产能下避免产生炉瘤而提高产品质量。连续流淌的动态阴极,使枝晶难以在发生电化学沉积的表面生成,形成自然搅拌。电解工艺得以简化,电解槽内直接加入纯镁和高含水氯化稀土料,降低成本。

1、一种复合阴极熔盐电解稀土镁中间合金的制备方法，其特征在于：以市售纯度为 99.5% 的  $\text{KCl}$ 、经简单脱水处理的纯度 99.5% 的  $\text{YCl}_3 \cdot 5.4 \text{H}_2\text{O} \cdot 1.2 \text{NH}_4\text{Cl}$  和纯度 99% 的  $\text{MLCl}_3 \cdot 5.1 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.86 \text{NH}_4\text{Cl}$  为融盐电解质的原料；其中的 ML 代表富镧混合稀土，ML 相对重量百分组成为： $\text{La}=81.74\%$ 、 $\text{Pr}=10.82\%$ 、 $\text{Ce}=6.12\%$ 、 $\text{Nd}=0.8\%$ ；以纯度 99.5% 的  $\text{NaF}$  或  $\text{CaF}_2$  为消渣剂；以纯度 99.9% 的金属  $\text{Mg}$  作为液态阴极的原料；阴极电流导出所用的阴极导流体材料为金属  $\text{W}$  或  $\text{Mo}$ ，该导流体采用上插式；阴极承受器材料为刚玉或镁砂— $\text{RE}_2\text{O}_3$ — $\text{M}$ —高铝复合材料，其中的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{ML}_2\text{O}_3$ ， $\text{M}$  为  $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$  或  $\text{W}$ ；石墨为阳极材料；向敞开式电解槽中加入  $\text{KCl}$ ，该  $\text{KCl}$  的加入数量控制条件为：在  $\text{Y-Mg}$  电解体系中，加入总电解质重量的百分比为 7%~25%；而在  $\text{ML-Mg}$  电解体系中，加入总电解质重量的百分比为 8%~25%；并用交流电弧使该  $\text{KCl}$  融化；向已经熔化的  $\text{KCl}$  表面匀速添加  $\text{YCl}_3 \cdot 5.4 \text{H}_2\text{O} \cdot 1.2 \text{NH}_4\text{Cl}$  或  $\text{MLCl}_3 \cdot 5.1 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.86 \text{NH}_4\text{Cl}$  的简单脱水料，向上浮阴极限定通管内加入 3 公斤液态镁并用熔盐覆盖；或者用机械手直接向上浮阴极限定通管内加入固态镁并控制其溶解速度的方法代替该液态镁，控制固态镁溶解速度的方法为：当固态镁在上浮阴极限定通管内的溶解量达到 1.5 公斤时，用机械手将固态镁向上提拉，使固态镁的熔化表面与高温熔盐表面脱离，固态镁的熔化因为没有足够热量而停止溶解。；通 1000A 以上直流电进行自热式电解；不断添加氯化稀土含水料和补加  $\text{KCl}$ ，维持电解质重量百分组成为  $p\% \text{YCl}_3 - (100-p)\% \text{KCl}$  和；单槽电解电流控制在 1000A~2000A，并用该电流作为自热源，维持电解温度在  $720^\circ\text{C} \sim 840^\circ\text{C}$ ；阴极电流密度控制在  $1.5\text{A}/\text{cm}^2 \sim 3.8\text{A}/\text{cm}^2$ ；当上浮阴极限定通管内的  $\text{Mg}$  下沉即将结束时，继续补加  $\text{Mg}$  液至最初的 3 公斤，并同时使用金属短路刷挂 1 次阴极导流棒，使得阴极导流棒与上浮液态镁阴极、非自耗铅直表面稀土-镁液态阴极和下沉液态稀土-镁阴极的接触面保持持续的短路状态；电解，即得到复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金。

---

## 复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金的制备方法

### 技术领域:

本发明涉及稀土-镁中间合金的制备方法，涉及复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金的制备方法。

### 背景技术:

熔盐电解法生产金属或合金，提高电解电流有利于提高电解槽的单槽产能。但阴极的电解电流提高受到诸如电流密度、温度等其它条件限制；电流密度过大，产生炉瘤、淤泥、电解渣、电解质翻腾速度过快、炉温失控等负面效应严重影响生产和产品质量。阴极电流密度指单位阴极表面通过的电流强度，显然，在最大电流密度固定的情况下，利用一切措施增加阴极表面积，是提高阴极电解电流、由此提高产能的最佳途径。在通常情况下，限制阴极表面积增加的因素主要有阴极形式和电解槽结构，诸如上浮阴极、下沉阴极、非自耗表面共沉积立式铅直阴极、自耗立式铅直阴极等。在同一电解槽内，既有上浮阴极，也有下沉阴极，还有立式铅直阴极，这种面向电解槽空间发展的复合阴极，其阴极表面积的增加要比单一上浮阴极或下沉阴极等形式提高阴极表面积更加容易，由此获得了提高阴极电解电流和提高电解槽的单槽产能新的途径。中国专利 ZL01138655.X 号公开了题为“富钇稀土铝中间合金的制备方法”的专利，该专利在不大的电解槽空间内成功的将下沉阴极面积扩大到  $707\text{cm}^2$ ，由此电解电流最大增加到  $2000\text{A}$ ，提高单槽产能的同时，也避免了因电流密度过大、富钇稀土来不及在液态铝中扩散而产生炉瘤的技术难题。但该阴极表面最大化仅仅限于在下沉阴极的上表面的平面上扩展，没有实现向电解槽空间发展。另一中国专利 94113824.0 号公开了题为“氯化物电解共析法制取铈镁合金”的专利，该专利在外加热电解槽内、以铅直竖立的金属钼棒为惰性共沉积阴极，在阴极电流密度为  $5\text{A}/\text{cm}^2$  的  $40\text{cm}^2$  阴极面积上成功获得了 Ce 浓度小于 15% 的 Ce-Mg 中间合金，但该专利扩大到工业生产，实现既有上浮阴极，也有下沉阴极，还有立式铅直阴极这种立体共沉积阴极存在极大困难。美国专利 2,880,151 号公开了题为“金属镁的生产”的专利，该专利寻找到在  $850^\circ\text{C}$  或  $900^\circ\text{C}$  时，某一组成的电解质密度小于该温度下液态金属镁的密度，以至于该减小的密度差值足可

以使得镁在电解质中下沉，该发明了解决了用通常上浮阴极生产镁、而难以用下沉阴极生产镁的难题。同时为在同一电解槽中上浮阴极和下沉阴极共存提供了可能性。但将该生产单一金属镁的方法移植到生产镁中间合金，这种可能性还不能转变成现实性。美国 GM 公司 1994~1995 年所申请的 USP5,427,675 和 USP5,279,716 号专利，该专利揭示了在氟化物或氯化物体系中，用不断添加 MgO 的方式生产金属 Mg 和 Mg-Nd 合金，创造性的发明了减少阳极有害气体排放量的亚绿色电解工艺，但在阴极立体式最大化方面尚无实质性改进。2001 年中国专利局公开的题为“一种新型熔盐电解槽”的另一中国专利 00267763 号，该专利采用了良好的阴极面积最大化措施来生产稀土中间合金，但该措施仍未摆脱在二维平面拓展的模式，向三维立体拓展阴极面积的改进也无实质性进展。

#### 发明内容：

本发明的目的在于提供一种在熔融氯化物体系中，以复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金的制备方法。该复合阴极具体含义为：在同一电解槽中，上浮液态镁阴极、下沉液态高浓度稀土镁阴极和非自耗铅直表面中等浓度稀土镁液态阴极共存，电化学沉积同时发生在三维空间的阴极表面。

实现本发明所基于的主要原理是：在 700℃~900℃ 的温度区间内，液态 Mg 在合适稀土浓度的氯化物熔融盐电解质中呈现上浮状态，当其与铅直竖立在电解槽中的惰性导电棒发生短路后，液态 Mg 与电解质接触面发生电化学沉积，形成通常意义上的上浮液态阴极电解。随着该电化学沉积的进行，比重较大的稀土金属 RE 在液态 Mg 中沉积的数量越来越大，RE 在液态 Mg 中达到一定浓度，该上浮液态阴极的密度增加到大于电解质密度，且该密度值达到可以使 RE-Mg 下沉的程度时，上浮阴极中这部分 RE-Mg 必然在重力作用下发生下沉；由于 RE 元素多数是铁磁性，所以 RE-Mg 下沉方向必然受到电解槽磁力线影响，利用合适电解槽结构和电流强度所产生磁力线密度，控制 RE-Mg 下沉方向，使得 RE-Mg 下沉行为以沿着铅直惰性导电棒表面缓慢向下“重力滑落”方式进行。在此缓慢向下“重力滑落”过程中，如果所滑落的液态 RE-Mg 保持与惰性导电棒连续处于短路状态，则电化学沉积也可继续进行，形成在铅直方向“动态液态 RE-Mg

阴极”。用一个阴极承受器接收所滑落的液态 RE-Mg，RE-Mg 积累一定数量必然在阴极承受器内堆积出平面，这种堆积物如果也与惰性导电棒保持短路状态，则电化学沉积在堆积出的平面进行，形成通常意义上的“下沉液态阴极”电解。上述分段描述的过程连续化为一个整体过程，则实现了在同一电解槽中上浮液态镁阴极、下沉液态高浓度稀土-镁阴极和非自耗铅直表面中等浓度稀土镁液态阴极的共存和电化学沉积同时发生在三维空间的阴极表面的发明目的。

本发明是采取如下的技术方案实现的：以市售纯度为 99.5% 的 KCl、经简单脱水的纯度 99.5% 的  $YCl_3 \cdot 5.4 H_2O \cdot 1.2 NH_4Cl$  和纯度 99% 的  $MLCl_3 \cdot 5.1 H_2O \cdot 0.86 NH_4Cl$  为融盐电解质的原料；其中的 ML 代表富镧混合稀土，ML 相对重量百分组成为：La=81.74%、Pr=10.82%、Ce=6.12%、Nd=0.8%；以纯度 99.5% 的 NaF 或  $CaF_2$  为消渣剂；以纯度 99.9% 的金属 Mg 作为液态阴极的原料；阴极电流导出所用的阴极导流体材料为金属 W 或 Mo，该导流体采用上插式；阴极承受器材料为刚玉或镁砂— $RE_2O_3$ —M—高铝复合材料，其中的  $RE_2O_3$  为  $Y_2O_3$  或  $ML_2O_3$ ，M 为 Ti、Nb、Mo 或 W；石墨为阳极材料；向敞开式电解槽中加入 KCl，该 KCl 的加入数量控制条件为：在 Y-Mg 电解体系中，加入总电解质重量的百分比为 7% ~ 25%；而在 ML-Mg 电解体系中，加入总电解质重量的百分比为 8% ~ 25%；再用交流电弧使该 KCl 融化；向已经熔化的 KCl 表面匀速添加  $YCl_3 \cdot 5.4 H_2O \cdot 1.2 NH_4Cl$  或  $MLCl_3 \cdot 5.1 H_2O \cdot 0.86 NH_4Cl$  的简单脱水料，向上浮阴极限定通管内加入 3 公斤液态镁并用熔盐覆盖；或者用机械手直接向上浮阴极限定通管内加入固态镁并控制其溶解速度的方法代替该液态镁，控制固态镁溶解速度的方法为：当固态镁在上浮阴极限定通管内的溶解量达到 1.5 公斤时，用机械手将固态镁向上提拉，使固态镁的熔化表面与高温熔盐表面脱离，固态镁的熔化因为没有足够热量而停止溶解。通 1000A 以上直流电进行自热式电解；不断添加氯化稀土含水料和补加 KCl，维持电解质重量百分组成为 p%  $YCl_3$ —(100-p)%KCl 和；单槽电解电流控制在 1000A~2000A，并用该电流作为自热源，维持电解温度在  $720^\circ C \sim 840^\circ C$ ；阴极电流密度控制在  $1.5A/cm^2 \sim 3.8A/cm^2$ ；当上浮阴极限定通管内的 Mg 下沉即将结束时，继续补加 Mg 液至最初的 3 公斤，并同时使用金属短路刷挂 1 次阴极导流棒，使得阴极导流棒与上浮液态镁阴极、非自耗铅直表面稀土-镁液态阴极和下沉液态稀土-镁阴极的接

触面保持持续的短路状态；电解到规定时间合金出炉，即得到复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金。

本发明的制备方法显著优点在于：电化学沉积同时发生在复合阴极表面，阴极面积实现最大化，在相同电流密度下提高产能；在相同产能下避免产生炉瘤而提高产品质量。从上至下连续流淌的动态阴极，使枝晶难以在发生电化学沉积的表面生成，也形成自然搅拌。电解工艺得以简化，电解槽内直接加入纯镁和高含水氯化稀土料，降低成本。

具体实施方式：

#### 实施例 1：

在敞开式电解槽中，用石墨作阳极。用金属 W 棒作为上插式阴极导流体。用镁砂— $ML_2O_3$ —M—高铝复合坩埚作为阴极承受器，其中 M=Ti。交流电弧熔化一定量的 KCl，该 KCl 的加入数量控制为：加入量占电解质总重量的重量百分比为 87%；其余的 13%，待 KCl 完全融化后，用加入的  $MLCl_3 \cdot 5.1 H_2O \cdot 0.86NH_4Cl$  来补充；再向上浮阴极限定通管内加入 3 公斤液态镁并用熔盐覆盖。通直流电进行自热式电解，当上浮阴极限定通管内的 Mg 下沉即将结束时，继续补加 Mg 液至规定的刻度最初的 3 公斤数量，并同时使用金属短路刷挂 1 次阴极导流棒，使得阴极导流棒与上浮液态镁阴极、非自耗铅直表面稀土-镁液态阴极和下沉液态稀土-镁阴极的接触面保持持续的短路状态。用不断添加  $MLCl_3 \cdot 5.1 H_2O \cdot 0.86NH_4Cl$  原料的方法维持电解质组成为  $q\% MLCl_3 - (100-q)\% KCl$  中的  $q=13$ 。电解温度  $T_E$  为  $720^\circ C$ 。阴极电流密度  $D_K$  为  $1.5A/cm^2$ 。出炉前捞渣勺捞出微量的电解渣，得到复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金。出炉合金中 ML 浓度为 21%。阴极电流效率  $\eta$  为 80.6%。

#### 实施例 2：

其余同实施例 1。阴极承受器中的 M=W，取  $q=25$ ； $T_E=840^\circ C$ ； $D_K=3.8A/cm^2$ 。出炉合金中 ML 浓度为 23.2%。 $\eta=63.7$ 。

#### 实施例 3：

其余同实施例 1。阴极导流体材料为金属 Mo，阴极承受器中的 M=Mo，取  $q=8$ ； $T_E=760^\circ C$ ； $D_K=2.2A/cm^2$ 。出炉前捞渣，未发现电解渣，出炉合金中 ML

浓度为 23.1%。  $\eta=85.9$ 。

#### 实施例 4:

其余同实施例 1。刚玉坩埚作为阴极承受器。取  $q=17$ ;  $T_E=780^\circ\text{C}$ ;  $D_K=3\text{A}/\text{cm}^2$ 。另在电解质中加入  $\text{CaF}_2$ , 该  $\text{CaF}_2$  占电解质重量百分比浓度为 0.8%, 出炉前捞渣, 也未捞出电解渣, 出炉合金中 ML 浓度为 26.2%。  $\eta=68.6$ 。

#### 实施例 5:

其余同实施例 1。实施例 1 中的氯化稀土原料  $\text{MLCl}_3 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.86\text{NH}_4\text{Cl}$  用  $\text{YCl}_3 \cdot 5.4\text{H}_2\text{O} \cdot 1.2\text{NH}_4\text{Cl}$  替代。阴极承受器中的  $\text{ML}_2\text{O}_3$  用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  替代。向上浮阴极限定通管内加入 1.5 公斤固态镁并控制其溶解速度的方法代替该液态镁, 控制固态镁溶解速度的方法为: 当固态镁在上浮阴极限定通管内的溶解量达到 1.5 公斤时, 用机械手将固态镁向上提拉, 使固态镁的熔化表面与高温熔盐表面脱离, 固态镁的熔化因为没有足够热量而停止溶解。当上浮阴极限定通管内的 Mg 融化结束时, 继续补加 Mg。所维持的电解质  $q\% \text{MLCl}_3 - (100-q)\% \text{KCl}$  用  $p\% \text{YCl}_3 - (100-p)\% \text{KCl}$  替代, 其中的  $p=25$ 。  $T_E=840^\circ\text{C}$ ;  $D_K=3.8\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉前捞渣勺捞出少量的电解渣。出炉合金中 Y 浓度为 23.9%。  $\eta=66.4\%$ 。

#### 实施例 6:

其余同实施例 5。阴极导流体材料为金属 Mo, 阴极承受器中的  $M=\text{Mo}$ 。取  $p=7$ ;  $T_E=720^\circ\text{C}$ ;  $D_K=1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉合金中 Y 浓度为 18.7%。  $\eta=68.1\%$ 。

#### 实施例 7:

其余同实施例 5。刚玉坩埚作为阴极承受器。取  $p=13$ ;  $T_E=760^\circ\text{C}$ ;  $D_K=2.3\text{A}/\text{cm}^2$ 。另在电解质中加入  $\text{NaF}$ , 该  $\text{NaF}$  占电解质重量百分比浓度为 1.6%, 出炉前捞渣, 捞出很少电解渣, 出炉合金中 Y 浓度为 21.7%。  $\eta=64.1\%$ 。

#### 实施例 8:

其余同实施例 5。阴极承受器中的  $M=\text{W}$ 。取  $p=20$ ;  $T_E=780^\circ\text{C}$ ;  $D_K=3.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉合金中 Y 浓度为 22.4%。  $\eta=66.9\%$ 。