

[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 200510119121.9

[43] 公开日 2006年9月27日

[11] 公开号 CN 1837412A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510119121.9

[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 张洪杰 张德平 房大庆
吴耀明 唐定骧 申家成 杜 海

[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 4 页

[54] 发明名称

用高含水料电解制备稀土 - 镁中间合金的方法

[57] 摘要

本发明属于稀土 - 镁中间合金的制备方法。该方法在熔融氯化物熔盐体系中, 直接使用含有 0.56 ~ 5.4 个结晶水的氯化钇和富镧混合氯化稀土的高含水料投入电解槽电解, 生产 Y - Mg 或 ML - Mg 中间。解决了难以用高含水料电解制备稀土 - 镁中间合金的技术难题。

1、一种用高含水料电解制备稀土-镁中间合金的方法，其特征在于，其步骤和条件为：

市售纯度为 99.5% 的 KCl 、经脱水处理的纯度为 99.5% 的 $\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{NH}_4\text{Cl}$ 和纯度为 99% 的 $\text{MLCl}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{NH}_4\text{Cl}$ 为融盐电解质的原料，其中 $x=2.2\sim 5.4$ ， $y=0.7\sim 1.2$ ， $m=0.56\sim 5.1$ ， $n=0.44\sim 0.86$ ；ML 代表富镧混合稀土，ML 相对重量百分组成为： $\text{La}=81.74\%$ 、 $\text{Pr}=10.82\%$ 、 $\text{Ce}=6.12\%$ 、 $\text{Nd}=0.8\%$ ；以纯度为 99.5% 的 NaF 和 CaF_2 为消渣剂；以含 10%Y—90%Mg 和 9%ML—91%Mg 中间合金为初始阴极的原料；该中间合金原料的纯度为 99.5%；以纯度 99.9% 的金属 Mg 作为产物的稀释原料；阴极电流导出所用的阴极导流体材料为金属 W；该导流体采用上插式，其外绝缘套管材料选择刚玉或镁砂—高铝复合材料；阴极承受器材料为刚玉或镁砂— RE_2O_3 —金属—高铝复合材料；其中的 RE_2O_3 为 Y_2O_3 或 ML_2O_3 ；石墨为阳极材料；向园柱形电解槽中加入一定量的 KCl ，该 KCl 的加入数量控制条件为：在 Y-Mg 电解体系中，加入总电解质的重量百分比为 9%~26%；而在在 ML-Mg 电解体系中，加入总电解质的重量百分比为 10%~35%；再用交流电弧使该 KCl 融化；向已经熔化的 KCl 表面匀速添加 $\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{MLCl}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{NH}_4\text{Cl}$ 的部分脱水料，该部分脱水料中的 m 为 0.56~5.1；再向阴极承受器内加入上述 10%Y—90%Mg 或 9%ML—91%Mg 中间合金形成初始阴极，每炉投入量为 8~22 公斤；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 $p\% \text{YCl}_3$ — $(100-p)\% \text{KCl}$ 或 $q\% \text{MLCl}_3$ — $(100-q)\% \text{KCl}$ 的相对浓度，其中 $p=9\sim 26$ ， $q=10\sim 35$ ；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 $700^\circ\text{C}\sim 860^\circ\text{C}$ ；阴极电流密度控制在 $2\text{A}/\text{cm}^2\sim 4\text{A}/\text{cm}^2$ ；电解，即得到本发明的用高含水料电解制备稀土-镁中间合金。

用高含水料电解制备稀土-镁中间合金的方法

技术领域:

本发明涉及稀土-镁中间合金的制备方法

背景技术:

几十年来,在氯化物体系熔盐电解生产金属镁或稀土金属 RE 或二者的合金领域,一直追求用半脱水料或不脱水料直接投入到电解槽进行电解,以缩短生产流程、降低脱水成本和与镁业上游产品 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或稀土行业上游产品 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行完美对接。到目前为止,稀土行业生产富镧 ML、富铈 MC 或镧铈 MLPC 混合轻稀土金属过程中,已经达到用含有 3~5 个 H_2O 的半脱水料 $\text{RECl}_3 \cdot 3\sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 或完全结晶料 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接投入到电解槽进行电解生产的理想境地。电解法生产金属镁行业也达到了用含有 0.5~4 个 H_2O 的半脱水料 $\text{MgCl}_2 \cdot 0.5\sim 4 \text{H}_2\text{O}$ 直接投入到镁电解槽电解的先进水平。但是,与上述生产单一金属 Mg 和单一金属 RE 不同的是,生产二者的合金 RE-Mg 目前尚需要严格的脱水,氯化物体系共电沉积法生产 Ce-Mg 中间合金目前达到的最好水平为能够使用含有 1 个 H_2O 的原料 $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和不含水的 MgCl_2 原料进行生产。这主要是 RE 和 Mg 的交互作用导致生产二者中间合金比生产对应的单一金属在工艺条件方面要求更加苛刻。中国专利 99115002.3 号公开了题为“镧铈新型混合稀土金属及其生产工艺”的专利,该专利在 $\text{RECl}_3\text{—KCl}$ 氯化物熔盐体系中,直接向电解槽中投入最大含水量的原料组成为 77% $\text{RECl}_3\text{—}28\%\text{H}_2\text{O}\text{—}5\%\text{NH}_4\text{Cl}$; 该原料换算成摩尔组成为 $\text{RECl}_3 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.32 \text{NH}_4\text{Cl}$, 用这种含 5.3 H_2O 的高脱水料成功的电解出混合轻稀土金属。美国专利 2,880,151 号公开了题为“金属镁的生产”的专利,该专利在 $\text{MgCl}_2\text{—KCl—}1\%\text{CaF}_2$ 氯化物熔盐体系中,直接向电解槽中投入最大含水量的原料组成 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的半脱水料,用这种高含水的 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 原料成功的电解出金属镁。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 $\text{CeCl}_3\text{—MgCl}_2\text{—KCl}$ 的熔融氯化物熔盐体系中,直接向电解槽中投入原料组成为 $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$ 的低含水料,电解出 5~15%Ce—Mg 中间合金; 阴极电流效

率达到 77%。显然，生产稀土-镁中间合金与单一稀土金属或金属镁相比，在利用高含水料方面，既存在技术难度，也并存着较大的发展空间。

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，用高含水料电解制备稀土-镁中间合金的方法。

实现本发明所基于的主要原理是：通过综合控制电解质的环流速度、加料速度、物料粒度和物料中 H_2O 和 NH_4Cl 比例等条件，使高含水料在电解槽液面瞬间脱水和二次氯化的效率达到最大化。对于组成为 $RECl_3 \cdot 2.2 \sim 5.4H_2O \cdot 0.7 \sim 1.2NH_4Cl$ 的高含水料，当其被投撒到 $700^\circ C \sim 900^\circ C$ 的熔盐液面上，水和氯化铵要汽化和分解，副反应所生成主要有害产物为 $REOCl$ 和 RE_2O_3 ； $RECl_3$ 的脱水、脱铵盐反应与发生副反应相互竞争。电解质合适的环流速度，能有效利用阳极产生的 Cl_2 作为优质的氯化剂和吸水剂，可以最大化的避免发生副反应发生；若该环流速度小， Cl_2 数量不够；反之，环流速度过快， $REOCl$ 等被迅速的卷入到电解质中而失去与 Cl_2 的反应机会。另一方面，物料中 NH_4Cl 的汽化和分解，对于脱掉物料内部的水和防止副反应发生也起到支撑作用。但物料中 NH_4Cl 含量同样不能太多，过多导致猛烈的汽化和分解，同样减弱 Cl_2 的二次氯化效果，同时增加回收和尾气处理的负担。

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 、经脱水处理的纯度为 99.5% 的 $YCl_3 \cdot x H_2O \cdot y NH_4Cl$ 和纯度为 99% 的 $MLCl_3 \cdot m H_2O \cdot n NH_4Cl$ 为融盐电解质的原料，其中 $x=2.2 \sim 5.4$ ， $y=0.7 \sim 1.2$ ， $m=0.56 \sim 5.1$ ， $n=0.44 \sim 0.86$ ； ML 代表富镧混合稀土， ML 相对重量百分组成为： $La=81.74\%$ 、 $Pr=10.82\%$ 、 $Ce=6.12\%$ 、 $Nd=0.8\%$ 。以纯度为 99.5% 的 NaF 和 CaF_2 为消渣剂。以含 10% Y —90% Mg 和 9% ML —91% Mg 中间合金为初始阴极的原料；该中间合金原料的纯度为 99.5%。以纯度 99.9% 的金属 Mg 作为产物的稀释原料。阴极电流导出所用的阴极导流体材料为金属 W ；该导流体采用上插式，其外绝缘套管材料选择刚玉或镁砂—高铝复合材料。阴极承受器材料为刚玉或镁砂— RE_2O_3 —金属—高铝复合材料；其中的 RE_2O_3 为 Y_2O_3 或 ML_2O_3 。石墨为阳极材料。向园柱形电解槽中加入 KCl ，该 KCl 的加入数量控制条件为：在 $Y-Mg$ 电解体系中，加入总电解质的重量百分比为 9%—26%；而在 $ML-Mg$ 电解体系中，加入总电解质的重量百分比为 10%—35%；再用交流电弧使该 KCl 融化。向已经熔化的 KCl 表面匀速

添加 $YCl_3 \cdot x H_2O \cdot y NH_4Cl$ 或 $MLCl_3 \cdot m H_2O \cdot n NH_4Cl$ 的部分脱水料, 该部分脱水料中的 m 为 $0.56 \sim 5.1$; 再向阴极承受器内加入上述 $10\%Y - 90\%Mg$ 或 $9\%ML - 91\%Mg$ 中间合金形成初始阴极, 每炉投入量为 $8 \sim 22$ 公斤; 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 $p\% YCl_3 - (100-p)\% KCl$ 或 $q\% MLC l_3 - (100-q)\% KCl$ 的相对浓度, 其中 $p = 9 \sim 26$, $q = 10 \sim 35$ 。单槽电解电流控制在 $1000A \sim 2000A$, 并用该电流作为自热源, 维持电解温度在 $700^\circ C \sim 860^\circ C$ 。阴极电流密度控制在 $2A/cm^2 \sim 4A/cm^2$ 。电解到规定时间合金出炉, 即得到本发明的用高含水料电解制备稀土-镁中间合金。

本发明的制备方法显著优点在于: 结晶氯化稀土 $RECl_3 \cdot 6H_2O$, 其目前由于直接使用数量的限制, 往往大部分作为稀土分离厂的中间体; 对其简单脱掉约 1 个水直接用于电解生产合金, 显然, 该中间体的合理利用使得稀土行业上、下游产物良好衔接。缩短生产总流程。 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 脱掉约 1 个水的能耗比继续脱掉其余水的能耗低得非常多; 大大降低脱水能耗, 避免无水氯化稀土保存和使用中二次吸水问题带来的麻烦, 使电解槽的辐射热和电解槽阳极产生的氯气获得综合利用。而且, 电解炉中捞出的电解渣或淤泥破碎后与风罩后面一级回收器中的回收物混合, 积累到一定数量后将其与大量的新鲜电解质炉料混合, 返回电解炉再次使用。

具体实施方式:

实施例 1:

在内径 $\phi 500mm$ 园柱形石墨槽中, 该石墨槽兼作阳极。用金属 W 棒作为上插式阴极导流体。用镁砂— ML_2O_3 — Ti —高铝复合坩埚作为阴极承受器。交流电弧熔化一定量的 KCl 后继续融化一定量的 $MLCl_3 \cdot m H_2O \cdot n NH_4Cl$, 其中 $m=5.1$, $n=0.86$; 在向阴极承受器中加入重量百分比为 $9\%ML - 91\%Mg$ 的初始阴极合金 W_S 为 $16Kg$ 。通直流电进行自热式电解, 用不断添加 $m=5.1$, $n=0.86$ 的 $MLCl_3 \cdot m H_2O \cdot n NH_4Cl$ 原料的方法维持电解质组成为 $q\% MLC l_3 - (100-q)\% KCl$ 中的 $q=18$ 。电解温度 T_E 为 $700^\circ C$ 。阴极电流密度 D_K 为 $2.0A/cm^2$ 。出炉前捞渣勺捞出微量的电解渣, 出炉合金中 ML 浓度为 28% 。阴极电流效率 η 为 81% 。

实施例 2:

其余同实施例 1。取 $m=0.56$, $n=0.44$; $q = 35$; $W_S=22$; $T_E=860^\circ C$; $D_K=4A/cm^2$ 。

出炉合金中 ML 浓度为 22%。 $\eta=65.4$ 。

实施例 3:

其余同实施例 1。取 $m=4.1$, $n=0.84$; $q=10$; $W_S=8$; $T_E=750^\circ\text{C}$; $D_K=2.8\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉前捞渣, 未发现电解渣, 出炉合金中 ML 浓度为 18%。 $\eta=87.2$ 。

实施例 4:

其余同实施例 1。刚玉坩埚作为阴极承受器。取 $m=3.0$, $n=0.805$; $q=25$; $W_S=20$; $T_E=800^\circ\text{C}$; $D_K=3.4\text{A}/\text{cm}^2$ 。另在电解质中加入 NaF, 该 NaF 占电解质重量百分比浓度为 1.1%, 出炉前捞渣, 也未捞出电解渣, 出炉合金中 ML 浓度为 25%。 $\eta=67.1$ 。

实施例 5:

其余同实施例 1。氯化稀土原料 $\text{MLCl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ 用 $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_4\text{Cl}$ 替代, 其中 $x=5.4$, $y=1.2$ 。阴极承受器中的 ML_2O_3 用 Y_2O_3 替代, 9%ML—91%Mg 的初始阴极合金用 10%Y—90%Mg 替代。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 $p=26$ 。 $W_S=13$; $T_E=860^\circ\text{C}$; $D_K=4\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉前捞渣勺捞出少量的电解渣。出炉合金中 Y 浓度为 26.4%。 $\eta=67\%$ 。

实施例 6:

其余同实施例 5。取 $x=2.2$, $y=0.7$; $p=9$; $W_S=8$; $T_E=700^\circ\text{C}$; $D_K=2\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉合金中 Y 浓度为 19%。 $\eta=65.5\%$ 。实施例 7: 其余同实施例 5。刚玉坩埚作为阴极承受器。取 $x=4$, $y=1$; $p=13$; $W_S=22$; $T_E=800^\circ\text{C}$; $D_K=3.6\text{A}/\text{cm}^2$ 。另在电解质中加入 CaF_2 , 该 CaF_2 占电解质重量百分比浓度为 1.5%, 出炉前捞渣, 捞出很少电解渣, 出炉合金中 Y 浓度为 20.8%。 $\eta=63.7\%$ 。

实施例 8:

其余同实施例 5。取 $x=3.1$, $y=0.7$; $p=16$; $W_S=16$; $T_E=750^\circ\text{C}$; $D_K=3\text{A}/\text{cm}^2$ 。出炉合金中 Y 浓度为 24.8%。 $\eta=66.9\%$ 。