

# 以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金的相关技术问题

刘腾云<sup>1,2</sup>, 叶秀深<sup>1,2</sup>, 刘海宁<sup>1,2</sup>, 卿彬菊<sup>1,2</sup>, 郭敏<sup>1,2</sup>, 吴志坚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 简述了我国镁和稀土资源的利用情况, 以及国内外用电解法制备金属镁和稀土镁合金的情况。详细论述了以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金存在的问题、对策以及相关的技术问题。分析了水分及金属氯化物水解产物对电解过程的消极影响及消除方法; 讨论了熔盐电解质中金属氯化物与氧化物的转化反应、电解质组成、加料方式、电解槽设计和尾气处理等问题。

**关键词:** 部分脱水氯化镁; 熔盐电解; 稀土—镁合金

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2008)03-0033-07

## 1 我国镁和稀土资源利用概况

我国蕴藏着丰富的矿石镁和卤水镁资源, 以矿石镁资源开发的主要产品有金属镁、镁砂、耐火砖、镁质建材等。以卤水镁资源开发的主要产品有六水氯化镁、金属镁、硫酸钾镁肥、阻燃级氢氧化镁等。目前我国矿石镁资源的开发利用已经比较充分, 产品种类多, 技术含量也比较高, 以辽宁省大石桥市的菱镁矿开发比较具有代表性。我国盐湖镁资源虽然储量大、品位高<sup>[1-2]</sup>, 但由于受到开发成本和技术水平的限制, 目前开发利用不够充分。青海民和镁厂曾经采用光卤石脱水—电解法制取过金属镁(由于成本原因已经停产); 青海中信国安科技发展有限公司正在以较大的规模生产硫酸钾镁肥; 青海昆仑镁盐有限责任公司已经成功生产出了高质量的阻燃级氢氧化镁。一些厂家和科研单位虽然以盐湖水氯镁石为原料, 进行过无水氯化镁、高纯镁砂等产品的研发, 但尚未实现

工业化生产。我国卤水镁资源主要分布在青海省, 氯化镁储量达 36.5 亿 t。在钾肥生产过程中, 每生产 1 t 氯化钾副产 8~10 t 氯化镁。目前老卤是作为废液直接排到盐湖的, 每年未利用的氯化镁达数千万吨, 这既造成了资源浪费, 又会破坏盐湖的资源结构。

我国是世界稀土资源大国, 我国稀土资源的开发利用, 虽然已经赢得了世界稀土市场 85%~90% 的份额, 但存在源头产品过剩、综合利用水平低、资源浪费等问题。国内稀土年消耗量不到 3 万 t, 应用有限, 发展不平衡。提取镨、钕后剩余的镧、铈, 以及提取镱、铽、镱后剩余的富钪稀土大量积压, 迫切需要寻找新的应用领域。

我国金属镁和金属稀土产量和出口量都位居世界前列, 但多为初级粗产品, 效益低, 在国内的应用有限。制备稀土镁合金<sup>[3-9]</sup>, 既可以对我国的稀土和镁两大优势资源进行整合, 提高资源的综合利用水平, 又可以提升稀土和镁的产品层次<sup>[7-8]</sup>, 是一条值得认真考虑的资源综合利用和新产品开发途径。

收稿日期: 2007-09-10

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kz95-115); 中国科学院“百人计划”项目(0660011106)资助课题

作者简介: 刘腾云(1980-), 男, 湖南武冈人, 现为中国科学院青海盐湖研究所无机化学专业硕士研究生

## 2 国内外用电解法制备金属镁和镁合金概况

### 2.1 电解法制备金属镁

2000年以前,世界上 80%的镁是用电解法生产的,半连续法为第 2大生产方法,皮江法居第 3位。2000年以后皮江法在我国得到了广泛的应用,在生产技术上皮江法适合我国现阶段的国情,加之我国的原料、能源和劳动力成本都较低,环保费用支出不高,使我国采用皮江法生产的镁急剧增多,这种态势使世界镁产业格局发生了巨大变化。目前,随着我国镁工业的快速扩张,皮江法的产镁量已占世界产量的 70%以上,电解法产镁量急剧减少,现在所占比例已不足世界镁产量的 30%。在以我国为首的亚洲国家镁产量快速增长,镁产品出口规模急剧扩张的情况下,法国和美国等采用半连续法的镁厂相继停产,北美和欧洲国家镁企业不得不选择停产或大幅度缩减镁产量。现已有意大利、法国、挪威、乌克兰和前南斯拉夫等 5个欧洲国家停止了镁生产,美国和加拿大也相继关闭了 3家大型镁企业<sup>[9]</sup>。在这种情况下,西方发达国家的镁公司开始积极筹划到原料、能源和劳动力条件都更为理想的发展中国家去新建镁厂。目前,美国镁合金公司已确定在非洲刚果新建一座  $6 \times 10^4$  t 的镁厂,澳大利亚国际镁公司 (ML) 则计划在埃及新建一座  $8.8 \times 10^4$  t 的镁厂。

那些在大调整中没有被关闭,依然能够维持生产的电解镁企业,都具有自己的技术和成本优势。如俄罗斯与哈萨克斯坦的镁企业,不仅使用的技术较先进(新型无隔板电解槽),而且是镁钛联营企业;挪威海德鲁公司在加拿大投资的镁厂,不仅采用了世界上最先进的技术,而且使用的是当地价格低廉的水电;以色列的死海镁厂不仅占有死海镁资源和中东能源优势,而且还拥有技术优势。

由氯化镁电解生产金属镁,电解原料氯化镁的制取费用约占总生产成本的一半,而且无水氯化镁生产过程劳动条件很差<sup>[10]</sup>。为了避

开氯化镁完全脱水的困难,美国道屋公司的镁厂曾经采用  $MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$  为原料用电解法制备金属镁。未完全脱水的粒状料连续缓慢地加入特制的有隔板电解槽内,电解温度为  $700 \sim 720$  °C,电解质成分  $w(MgCl_2) = 20\%$ ,  $w(CaCl_2) = 80\%$ ,  $w(NaCl) = 60\%$ ;槽电压为  $6 \sim 6.5$  V,电流效率为  $75\% \sim 85\%$ ,吨镁电能单耗  $18\,000 \sim 18\,500$  kW·h,镁的纯度高于 99.9%,这种电解槽的电流强度可达  $115$  kA<sup>[11]</sup>。道屋槽因加料中水分高,因此电流效率低,渣量多,阳极消耗快,这些问题可以靠不完全脱水氯化镁的低廉价格而得到一定的补偿。但终因没有采取消除水分对电解过程影响的措施,以及成本因素而无法维持下去。

虽然电解法制备金属镁受到了皮江法的严峻挑战,但从经济效益、社会效益、环境效益和可持续发展等方面综合考虑,电解法仍具有无法替代的优势。我国利用电解法生产金属镁具有资源和成本优势,但技术水平和产品层次需要提升。世界镁产品消费以铝合金生产、镁合金压铸和钢铁脱硫 3大领域为主。在世界镁产品供过于求的状况没有得到根本改观的情况下,世界镁产品价格仍将保持着较高的波动频率和渐趋下滑的走势<sup>[9-12]</sup>。我国镁工业虽然已扩张到相当大的规模,但在军工、航天、运输等领域应用的一些高性能镁合金材料仍需要进口,民用产品尚未进行大力开发。在我国镁产品出口屡遭国外反倾销制裁的情况下,利用我国丰富的镁资源,研究具有高技术含量的先进镁合金材料具有重要意义<sup>[5]</sup>。

### 2.2 电解法制备金属镁合金

金属镁合金的主要制备方法是熔炼法,即用金属镁与其它金属进行熔炼,得到组成适宜的合金,然后用各种成型技术成型,制造零部件<sup>[13]</sup>。金属镁合金也可以采用熔盐电解法制备,用熔盐电解法制备金属镁合金具有合金成分偏析较少、产品质量较好、制备成本较低等优点。

用电解法已经制备出了 Mg-Li 合金<sup>[14]</sup>、Mg-Z 合金<sup>[15]</sup>、体心立方 Mg-12Li-9Al-Zn 合金<sup>[16]</sup>、Mg-Pb 合金<sup>[17]</sup> 以及稀土-镁合

金<sup>[18-20]</sup>。Mg-Li合金是在氩气保护下,在LiCl-KCl体系中,以固态金属Mg为阴极,以石墨为阳极,于420~510℃下电解制备的,所得Mg-L合金中 $w(Li) = 25\%$ <sup>[14]</sup>。Mg-Zr合金是在氩气保护下,在LiCl-KCl-ZrCl<sub>2</sub>体系中,以液态金属Mg为工作电极,以石墨棒为对电极,以银线为参比电极,于500~700℃下采用恒电位电解法制备的,所得Mg-Zr合金中 $w(Zr) = 0.8\%$ <sup>[15]</sup>。体心立方Mg<sub>12</sub>Li<sub>9</sub>AlZn合金是在干燥空气气氛下,在LiCl-KCl体系中,以AZr<sub>1</sub>Mg-Al-Zn为阴极,以石墨为阳极,于500℃下电解制备的<sup>[16]</sup>。Mg-Pb合金是在氩气保护下,在MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl体系中,以石墨为阳极,以下沉液态Pb为阴极电解制备的<sup>[17]</sup>。

用熔盐电解法制备稀土-镁合金时,一般是在大气中,以石墨为阳极,以液态镁或稀土-镁合金为阴极制备的。用液态阴极电解制备稀土-镁合金具有明显的去极化作用,使稀土离子易于在阴极上析出,有利于提高电流效率,降低槽电压和电能消耗。用液态阴极电解制备稀土-镁合金时,有上浮阴极<sup>[18]</sup>和下沉阴极<sup>[19-21]</sup>两种情况。采用上浮阴极时,液态稀土-镁合金不但容易与阳极气体及空气产生二次反应,而且随着电解过程中阴极合金比重的逐渐增大,出现金属部分上浮、部分下沉和部分悬浮的复杂情况,使电解过程较难控制。采用下沉阴极时,可以克服这些缺点,便于电解产物的分离,同时可以缩短电极间的距离,减小IR降,降低电能消耗。

### 3 以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金存在的问题、对策及相关技术问题

以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金明显降低了电解原料的生产成本,和电解制备金属镁相比也使产品升值了,存在的主要问题是水分对电解过程的消极影响,必须对此有特殊的考虑,解决相关的技术问题,才能使这样的工艺有可能得到实际应用。

#### 3.1 水分及金属氯化物水解产物对电解过程的干扰

随原料加入熔体中的水有3种去向:( )挥发。在高温的熔融电解质中,水分会很快挥发;( i)电解。在阳极产生氧气,在阴极产生氢气;( ii)与氯化镁发生水解反应,生成的MgO及Mg(OH)<sub>2</sub>留在熔盐中,其反应式为

$$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$$

$$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)}_2 + \text{HCl}$$

$$\text{Mg(OH)}_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$$

水分对电解过程的消极影响可以从水分自身的影响及水解产物的影响两方面来认识,水分自身的消极影响主要是:( )由于迅速挥发而导致电解质剧烈翻腾甚至飞溅;( ii)由于水分自身电解而降低了电流效率;( iii)水电解时阳极产生的氧气加速了石墨阳极的氧化消耗<sup>[11,22]</sup>。

根据美国道屋公司的镁厂采用MgCl<sub>2</sub>·

1.5H<sub>2</sub>O为原料电解制备金属镁的生产情况推测,如果随不完全脱水料加入电解槽中的水分大部分没有挥发或电解,就会使镁离子水解产生大量氧化镁,使电解过程难以维持下去。实际上,美国道屋公司的镁厂采用MgCl<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O为原料电解制备金属镁时,尽管出渣量较大,阳极消耗也较快,但电解过程能够维持下去,说明随不完全脱水料加入电解槽中的水分大部分迅速挥发或电解,仅有少量残存的水分使镁离子水解产生氧化镁。因此,可以预测,水分对电解过程产生的影响可能主要是其水解产物的影响,水解产物MgO及Mg(OH)<sub>2</sub>对电解过程的消极影响主要有:( )使阴极钝化;( ii)增加出渣量。

MgO造成阴极钝化可能有两个原因,一是细微的MgO粒子能被阴极表面吸附;二是MgO粒子吸附阳离子带上正电荷后由于电泳作用而沉积在阴极上。在这二者之中,后者是主要的<sup>[23]</sup>。Mg(OH)<sub>2</sub>也可间接造成阴极钝化,Mg(OH)<sub>2</sub>在电解质中离解为[Mg(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>, [Mg(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>在阴极上放电析出H<sub>2</sub>,生成的MgO沉积在阴极表面,使阴极钝化,其反应式为2[Mg(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = 2MgO + H<sub>2</sub>;此外,

$Mg(OH)_2$  也能直接与  $Mg$  反应生成  $MgO$  造成镁的损失<sup>[23]</sup>, 反应式为  $Mg + 2Mg(OH)_2 \rightleftharpoons 2MgO + MgCl_2 + H_2$ 。

当阴极表面发生钝化时, 镁对阴极的润湿性变差, 镁珠不能很好地长大而呈“鱼子”状析出, 这种“鱼子”状的镁不易与电解质分离, 因而与电解质一起循环, 与氯气接触而被氯化, 造成了电解质的反复循环而降低了电流效率。

氧化镁在电解质中的溶解度极低 ( $< 0.1\%$ )<sup>[11, 22]</sup>, 电解质中粒度较大的  $MgO$  颗粒则沉入电解槽底部变成了渣, 悬浮在电解质中的  $MgO$  也会在镁珠表面形成一层膜, 妨碍镁珠汇合, 使镁珠变重而沉入渣中, 增加了镁的额外损失。

在  $MgCl_2 - NaCl - KC$  熔盐体系中,  $700^\circ C$  下电解镁的对比实验表明, 不加  $MgO$  电解时电解过程进行得比较平稳; 用含有  $2\%$   $MgO$  的电解质进行电解时, 熔盐中有时会出现电解质的“沸腾”现象, 并且电解质表面会有镁的燃烧现象; 此外, 电解时的电压和电流不稳, 偶而会出现很大的波动<sup>[23]</sup>。

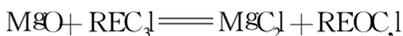
以含水的稀土氯化物为原料电解制备稀土金属时, 也有上述的类似问题<sup>[24]</sup>。

### 3.2 消除水分及水解产物干扰的措施

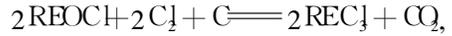
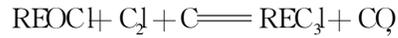
#### 3.2.1 利用稀土氯化物将 $Mg(OH)_2$ 及 $MgO$ 转化为 $MgCl_2$

利用不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金时, 需要加入稀土氯化物原料, 稀土氯化物原料可以是无水的, 也可以是部分脱水的, 我们首先考虑采用无水稀土氯化物的情况。

在熔盐电解质中, 稀土氯化物能将  $Mg(OH)_2$  及  $MgO$  转化为  $MgCl_2$ , 转化反应促进了  $MgO$  在熔盐电解质中的溶解。例如, 氧化镁在  $NdCl_3 - NaCl - KCl - MgCl_2$  熔盐中溶解行为的研究结果表明,  $MgO$  的溶解度和溶解速率都随  $NdCl_3$  含量的增加而增大<sup>[25]</sup>。稀土氯化物将  $Mg(OH)_2$  及  $MgO$  转化为  $MgCl_2$  的反应如下<sup>[26]</sup>:

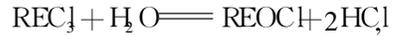


如果以石墨坩锅为阳极,  $REOC_2$  与在阳极上析出的氯气发生下列反应:



反应的结果是消除了泥渣, 同时也消耗了阳极<sup>[24]</sup>。

如果加入的稀土氯化物原料也是不完全脱水的, 含水氯化稀土也发生水解反应<sup>[24]</sup>:



熔盐中剩余的  $RECl_3$  仍然会促成  $Mg(OH)_2$  及  $MgO$  的转化反应, 但由于产生了额外的稀土氯化物及氯化物, 因而增加了阳极的消耗量。

#### 3.2.2 采用适宜的电解质组成

熔体组成对氧化镁的生成速度有一定的影响, 在  $MgCl_2 - NaCl - KC$  熔体中, 当氯化镁的浓度减小或氯化钾的浓度增大时, 氯化镁的活度减小, 从而抑制了氯化镁的水解及氧化镁的生成。另外, 熔融态的  $KC$  表面张力较小, 熔融电解质中的  $KC$  能使电解质很好地浸润液态镁合金表面, 防止液态镁合金被氧化, 因而可适当提高电解质中的  $KC$  含量。

在电解法制备稀土金属的过程中, 稀土氯化物与氯化钾在熔融状态下能形成络合物, 而稀土氯化物与氯化钠在熔融状态下, 即使形成络合物, 稳定性也很差。因此, 在工业生产中, 稀土氯化物电解时, 常采用氯化钾作熔剂, 比采用氯化钠、氯化钙、氯化钡作溶剂要好。原因之一是前者形成络合物的堆积密度大, 电解所析出的金属溶解度小; 原因之二是络合物的稳定性高, 不易与水分和氧反应<sup>[26]</sup>。

氟化物如  $CaF_2$ 、 $MgF_2$ 、 $KF$  等的添加, 可以增大电解质与阴极的湿润角, 改善镁合金在阴极的析出条件, 同时氟化物还能溶解  $MgO$  使液态镁合金能很好地汇合成片, 因此可适当添加氟化物, 一般添加量为  $2\%$  左右, 这将有利于提高电解的电流效率<sup>[23, 27]</sup>。另外, 氟化物的添加对于消除电解质的沸腾也有一定的作用。电解镁的生产实践表明,  $CaF_2$  在电解质中的溶解度不大, 加入电解质中的  $CaF_2$  大部分进到渣中。一般在出渣后加入一定量的  $CaF_2$ , 可把杂质凝聚沉入槽底, 有利于镁珠大片汇集。

基于上述认识, 在用不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金的过程中, 应该在电解质中加入一定量的  $KCl$  同时加入少量氟化物。也可以考虑使用  $LiCl$  为电解质, 从减少金属溶解损失, 降低电能消耗, 提高电流效率方面考虑,  $LiCl$  比  $KCl$  或  $NaCl$  都好, 但因为  $LiCl$  价格较高, 实际使用较少<sup>[28]</sup>。

### 3.2.3 采用适宜的加料方式

我国北方地区以含有 6~7 个结晶水的氯化稀土为原料电解制备稀土金属时, 多采用手工加料的方法, 先将大块结晶氯化稀土破碎成粉末, 然后用钢铲把粉末状的结晶料定时、均匀地撒落到电解槽内。一般少加勤加, 保证氯化稀土均匀散布在电解质的表面, 使氯化稀土熔化、电解。这种加料方法需要一定的熟练程度, 操作不当时, 不仅会造成电解质组成的波动而影响电解过程的正常进行及产品质量, 而且具有一定的危险性。当结晶氯化稀土中有较大的颗粒时, 结晶料会进入高温的电解质熔盐中, 水份迅速汽化使体积膨胀 1 000 倍以上, 会造成电解质的喷溅, 甚至出现烫伤事故<sup>[29]</sup>。

为此, 对加料方式进行了改进, 采用预热融化加料法代替了以前的方法, 取得了良好的效果。用废弃的石墨坩埚作为容器, 把容器摆放在电解槽的槽沿上, 加入结晶稀土氯化物, 利用电解槽的热量将氯化稀土粉状料融化, 然后使其均匀地流入电解槽内, 只要控制好出料口距电解槽的距离, 加料可以是均匀连续的。采用预热融化加料法能保证电解过程的正常、快速进行, 提高了产品的质量、产量和收率, 提高了电流效率, 保证了操作者的人身安全, 降低了劳动强度<sup>[29]</sup>。

以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金时, 可以考虑借鉴这种加料方式。也可以考虑将经过提纯处理的六水氯化镁和含有 6~7 个结晶水的氯化稀土, 按照适当的比例混合后同时部分脱水, 然后作为电解原料同时连续加入电解槽中, 这有利于控制电解过程。另外, 以无水氯化镁电解制备金属镁的生产实践还表明, 采用分批的集中加料方式容易造成电解槽槽底结壳和电解质沸腾<sup>[30]</sup>。

### 3.3 设计和制备新型电解槽

以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金时, 要参考电解镁、电解稀土金属及电解镁合金等的电解槽, 考虑工艺的特殊性设计和制备新型电解槽: (i) 阳极可能需要时常更换, 阴极可能需要时常清洗, 由于电解原料中水分的存在, 石墨阳极的消耗速度比以无水氯化镁为原料的电解过程要快一些, 在阴阳极电流密度允许的情况下, 可以考虑把阳极做得适当大一些; (ii) 有利于促进氧化镁和碱式氯化镁的转化反应和稀土氧化物及氯化物的消渣反应; (iii) 电解槽的设计应该考虑尽量减少铁等杂质的引入, 以提高稀土—镁合金的质量; (iv) 便于连续加料, 保证电解连续平稳地进行, 也可以考虑采取防止加料过程中电解质溅射的措施。

### 3.4 尾气的处理

以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金时, 产生的气体成分会比较复杂, 除了含有  $Cl_2$ 、 $CO_2$  和  $CO$  之外, 还含有其它成分, 详情见表 1。

表 1 以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金时产生的气体及来源

Table 1 Generated gas and their sources in the preparation of rare earth magnesium alloy by electrolysis of incomplete dehydration magnesium chloride

气体	来源
氯气	金属氯化物的电解
水蒸汽	含水电解原料中水分的挥发
氯化氢	金属氯化物的水解
二氧化碳	石墨阳极的氧化, 氯化稀土的消渣反应
一氧化碳	石墨阳极的氧化, 氯化稀土的消渣反应
氧气	水的电解
氢气	水和碱式氯化镁的电解 <sup>[23, 29]</sup>
有机氯	石墨阳极的氯化 <sup>[32]</sup>

杂质气体的含量及含量的相对高低需要通过实验验证。以预焙式氧化镁—炭复合阳极电解制备金属镁的试验研究表明, 阳极气体主要为  $CO_2$ , 只有微量  $CO$ <sup>[31]</sup>。有机氯可能主要是在氯气从石墨阳极溢出的过程中产生的。R. L. Deutscher 和 K. J. Cathro 在实验室规模的电解

槽中研究了电解制镁过程中有机氯的形成问题<sup>[32]</sup>, 电解时以石墨为阳极, 以液态铝合金为阴极, 以  $MgCl_2 - CaCl_2 - KCl - NaCl - NaF$  为熔盐电解质, 电流密度为  $3\ 000 \sim 10\ 000\ A/m^2$ , 电解温度为  $660 \sim 750\ ^\circ C$ 。实验结果表明检测出的所有有机氯都是被充分氯化的脂肪族或芳香族化合物, 主要物质为六氯丁二烯、六氯苯、四氯乙烯和八苯乙烯。以每吨镁计的有机氯生成总量随电解时间和电流密度的增大而减少, 随操作温度的升高而增加, 也和石墨电极的种类有关, 有机氯的生成量为  $5 \sim 20\ g/镁$ <sup>[32]</sup>。一般认为工业电解生产金属镁的过程中, 有机氯的生成量远远高于上面的结果, 其中一个原因是熔盐电解质中的有些杂质, 比如铁能催化有机氯的生成反应<sup>[32-33]</sup>。

处理以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金产生的尾气, 可以有两个主要思路: (j) 将尾气直接通过吸收液, 去除氯气。一种方式是用碱液吸收, 得到次氯酸盐溶液或固体, 用氢氧化钠溶液吸收时, 得到次氯酸钠溶液; 用氢氧化钙溶液吸收时, 可以得到次氯酸钙固体。另一种方式是用氯化亚铁溶液吸收, 在吸收的过程中补充铁粉, 得到氯化铁溶液。(ij) 将尾气净化制备液氯, 这大致需要经过冷却—提纯—干燥和液化 4 个步骤。以无水氯化镁为原料进行电解的过程中产生的氯气一般不需要提纯, 以不完全脱水氯化镁为原料电解制备稀土镁合金时, 产生的气体需要提纯, 使  $Cl_2$  与  $CO_2$ 、 $CO$  等气体分离, 然后才能用于制备液氯。

## 4 结 论

以不完全脱水氯化镁电解制备稀土—镁合金时, 虽然降低了电解原料的生产成本, 但随不完全脱水料加入到熔盐电解质中的水分及其金属氯化物的水解产物会对电解过程造成消极影响, 由此产生了若干技术问题。必须对这些问题有充分的认识, 并逐一解决才有可能使以不完全脱水氯化镁电解制备稀土—镁合金的技术方法得到实际运用。在电解的过程中, 可以利用稀土氯化物将  $Mg(OH)Cl$  及  $MgO$  转化为  $MgCl_2$ , 然后利用消渣反应使稀土氯化物重新

转化为稀土氯化物。在电解质中加入  $KCl$  和少量金属氟化物有利于防止液态镁合金被氧化, 有利于保持电解的平稳进行和提高电流效率。采用预热融化的连续加料方式对防止加料过程中熔盐电解质的飞溅, 保证电解的平稳进行, 提高产品的质量、产量和收率, 以及提高电流效率会有一定的积极作用。为了满足该工艺的特殊要求, 需要设计和制备新型电解槽。另外, 电解过程产生的气体中除了含有氯气外, 还可能含有水蒸汽、氯化氢、二氧化碳、一氧化碳、氧气、氢气和有机氯等杂质气体, 需要根据实际情况对电解气体进行处理。

## 参考文献:

- [1] 郭光远. 盐湖水电镁石制取高纯氧化镁工艺研究 [J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(3): 12—16
- [2] 严军, 徐日瑶, 徐徽. 青海盐湖卤水制取高纯镁砂试验技术研究 [J]. 青海大学学报 (自然科学版), 2003, 21(5): 32—35.
- [3] 张洪杰, 孟健, 唐定骥. 高性能镁—稀土结构材料的研制、开发与应用 [J]. 中国稀土学报, 2004(1): 40—47.
- [4] 陈刚, 陈鼎, 严红革. 高性能镁合金的特种制备技术 [J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(6): 40—45
- [5] 余琨, 黎文献, 王日初, 等. 变形镁合金的研究、开发及应用 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277—288
- [6] Rosalbino F, Angelini F, De Negrò S D, et al. Electrochemical behavior assessment of novel Mg—rich Mg—Al—RE alloys (RE = Ce, Er) [J]. Intermetallics, 2006, 14(12): 1487—1492
- [7] 黎业生, 董定乾, 吴子平. 稀土镁合金的研究现状及应用前景 [J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(4): 1—6
- [8] Takemaka T, Ono T, Nanzaki Y, et al. Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements [J]. Electrochim Acta, 2007, 53(1): 117—121
- [9] 殷建华. 世界镁工业的发展与前景 [J]. 世界有色金属, 2005(7): 58—66.
- [10] 胡中峰. 青海盐湖镁厂工艺方案探讨 [J]. 有色金属设计, 2003, 30(3): 15—18
- [11] 徐日瑶编著. 金属镁生产工艺学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002
- [12] 殷建华. 世界镁工业的发展与前景 [J]. 世界有色金属, 2005, (7): 58—66
- [13] 卫爱丽, 付珍, 赵浩峰. 镁合金的生产及应用 [J]. 铸造设备研究, 2003(1): 34—37
- [14] Zhang M L, Yan Y D, Hou Z Y, et al. An electrochemical method for the preparation of Mg—Li alloys at low temperature molten salt system [J]. Journal Alloys and Com.

- Pounds 2007, 440(1-2): 362-366
- [ 15] Chen Z, Zhang M, Han W, et al. Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg-Zr alloys from the eutectic LiCl-KCl. *Journal Alloys and Compounds* 2007, 459(1-2): 209-214
- [ 16] Lin M C, Tsai C Y, Uan J Y. Converting hcpMg-AlZn alloy into bcc Mg-Li-AlZn alloy by electrolytic deposition and diffusion of reduced lithium atoms in a molten salt electrolyte LiCl-KCl. *Scripta Materialia*, 2007, 56(7): 597-600
- [ 17] Demirci G, Karakaya I. Collection of magnesium in an Mg-Pb alloy cathode placed at the bottom of the cell in MgCl<sub>2</sub> electrolysis. *Journal Alloys and Compounds* 2007, 439(1-2): 237-242
- [ 18] 邓伟平, 曾兴蒂, 池向东. 熔盐电解制取镁钪合金和金属钪 [ J ]. 稀土, 1997, 18(2): 57-60
- [ 19] 李平, 孙金治, 宋人英, 等. 下沉阴极电解法制取富钪稀土-镁合金 [ J ]. 中国稀土学报, 1987, 5(2): 55-60
- [ 20] 夏武庭. 液态镁阴极熔盐电解法制取镁-钪合金 [ J ]. 上海冶金, 1980, 2(2): 26-31.
- [ 21] 唐定骧, 孟健, 陈云贵, 等. 新型镁稀土合金的研制和应用 [ J ]. 四川稀土, 2003(2): 14-18
- [ 22] 斯特雷列茨 [ 苏 ] 著; 韩薇, 霍光庶, 宫常福, 等译. 电解法制镁 [ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 1981
- [ 23] 杨宝刚, 于佩志, 李冰, 等. MgO 在氯化镁电解过程中的电泳行为 [ J ]. 轻金属, 2000(10): 43-45
- [ 24] 赵志强, 贾海军, 闫冰夷. 稀土氯化物熔盐电解原料对电流效率的影响 [ J ]. 包钢科技, 2005, 31(增刊): 91-93
- [ 25] 陈金钟, 李冰, 汪瑾, 等. 氧化镁在 NdCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> 熔盐中的溶解行为 [ J ]. 稀有金属, 2006, 30(2): 158-163
- [ 26] Cañero K J, Deutscher R L, Shama R A. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride. *Journal of Applied Electrochemistry* 1997, 27(4): 404-413
- [ 27] 欧阳全胜, 陈平, 吴英敏, 等. 110 kA 无隔板镁电解槽电解质成分的选择及其实践 [ J ]. 轻金属, 2004(9): 40-44
- [ 28] 潘玉敏, 韩凤文. 镁电解槽的发展与方向 [ J ]. 轻金属, 2004(5): 39-43
- [ 29] 桂立君, 于鹏. 稀土氯化物熔盐电解加料方法的改进 [ J ]. 包钢科技, 2002, 28(4): 74-76
- [ 30] 王延浜. 镁电解槽改造试验 [ J ]. 轻金属, 1998(17): 38-41.
- [ 31] 张永健, 胡宏杰. 复合阳极电解制镁的研究 [ J ]. 轻金属, 1990(8): 34-37
- [ 32] Deutscher R L, Cañero K J. Oxygen-chlorine formation in magnesium electrowinning cells. *Chemosphere* 2001, 43(1): 147-155
- [ 33] Hoffman R V, Eickman G A, Long Y T, et al. Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators. *Environmental Science & Technology Research* 1990, 24(11): 1635-1641

## The Related Technical Problems in the Electrolytic Preparation of Rare Earth-Magnesium Alloys Using Incomplete Dehydrated Magnesium Chloride

LIU Teng-yun<sup>1</sup>, YE Xiu-shen<sup>2</sup>, LIU Hai-ning<sup>2</sup>, QNG Bin-jit<sup>2</sup>, GUO Ming<sup>2</sup>, WU Zhi-jian<sup>1</sup>  
 (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;  
 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The utilization of magnesium and rare earth resources in China and the preparation of metal magnesium and rare earth-magnesium alloys by molten salt electrolysis method were briefly summarized. The possible problems and related technical problems in the electrolytic preparation of rare earth-magnesium alloys using incomplete dehydrated magnesium chloride were reviewed. The negative effects of water and the hydrolytic products of metal chlorides on the electrolytic process and their solution were analyzed. The transformation reactions between metal chlorides and metal oxides during electrolysis in the molten salts, the electrolyte composition, the methods of adding raw materials for the electrolysis, the design of the electrolytic cell and the purification of the electrolytic gas were discussed comprehensively.

**Key words** Incomplete dehydrated magnesium chloride; Molten salt electrolysis; Rare earth-magnesium alloy