



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103184477 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201310097726. 7

(22) 申请日 2013. 03. 11

(71) 申请人 内蒙古昶泰资源循环再生利用科技
开发有限责任公司

地址 010080 内蒙古自治区呼和浩特市金川
开发区 110 国道北高速路入口西侧

申请人 南京航空航天大学

(72) 发明人 余红发 武金永 郑利娜 麻海燕

(74) 专利代理机构 呼和浩特北方科力专利代理
有限公司 15100

代理人 王社

(51) Int. Cl.

C25C 3/36 (2006. 01)

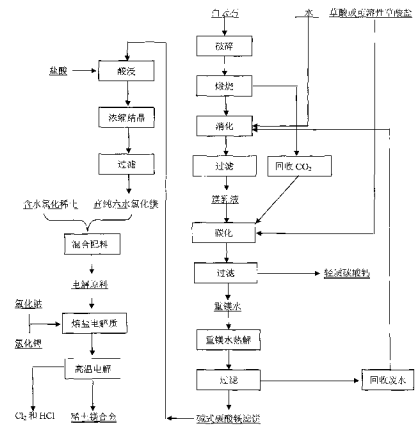
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法

(57) 摘要

本发明公开了一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法。它包括以下步骤：白云石经过破碎、煅烧、消化、过滤、镁乳液碳化与固液分离、重镁水热解、碱式碳酸镁酸浸、氯化镁蒸发结晶、六水氯化镁与含水氯化稀土混合、加热滴加投料，以液态稀土镁合金为下沉阴极，以石墨坩埚为阳极，进行直流电解，得到稀土含量 5%~90% 以上的稀土镁合金。本发明通过白云石煅烧-碳化-酸浸预处理方法，在获得高纯度六水氯化镁中间产品的基础上直流电解，具有工艺流程、成本低廉、产品质量稳定、品质好、副产优质轻质碳酸钙的优点，极具推广应用价值。



1. 一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法,其特征在于包括以下几个步骤:

(1) 白云石破碎:将白云石进行机械破碎至 1cm ~ 10cm;

(2) 白云石煅烧:将破碎的白云石在 850℃ ~ 1100℃ 下煅烧 0.5 ~ 5h 得到煅白;

(3) 煅白消化:将煅白按质量比为 1 : 30 ~ 70 加水,加热控制消化温度为 50℃ ~ 80℃,充分搅拌 0.5h ~ 4h;

(4) 消化液过滤:将上述消化的滤液过 60 目筛,除去不能充分消化的残渣,得到较细的镁乳液;

(5) 镁乳液碳化:镁乳液冷却后,通入二氧化碳,保持二氧化碳的流速为 0.5L/min ~ 1L/min。并跟踪测试镁乳液的 pH,当 pH 达到 7.5 ~ 9.5 时,向体系中加入草酸或可溶性草酸盐,使体系草酸根的浓度为 0.001mol/L ~ 0.01mol/L,充分摇匀后继续碳化至 pH 为 6.5 ~ 7.0;

(6) 镁乳液过滤:碳化后的乳液过滤,剩余残渣为轻质碳酸钙,滤液为精制重镁水;

(7) 重镁水热解:重镁水在 90℃ ~ 100℃ 下热解 1h ~ 4h,得到碱式碳酸镁沉淀,过滤后得到碱式碳酸镁滤饼,其滤液为盐溶液,继续补加水用于新的煅白消化;

(8) 碱式碳酸镁酸浸:将过滤后的碱式碳酸镁滤饼放入搅拌反应釜,按照 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 HCl 的摩尔比为 1 : 10 ~ 15 加入浓度为 30% 的盐酸进行搅拌反应,搅拌速率为 10r/min ~ 40r/min,待固体完全溶解后得到氯化镁溶液;

(9) 氯化镁蒸发结晶:将所得氯化镁溶液经过加热蒸发、浓缩至氯化镁的质量分数为 40.0% ~ 41.3%,然后控制冷却速度为 2℃ /min ~ 4℃ /min,冷却至 20℃ ~ 40℃ 析出晶体,经过抽滤分离,在 70℃ ~ 80℃ 干燥 1h ~ 1.5h 得到高纯度的六水氯化镁晶体;

(10) 混合投料:将蒸发结晶所得高纯度的六水氯化镁与含水氯化稀土为电解原料,按照重量比为 1 : 0.1 ~ 12 混合均匀,装入石墨坩埚内,经过加热熔化后连续滴加到电解质中进行投料;

(11) 直流电解:以质量比为 1 : 1 ~ 3 的氯化钾和氯化钠混合物为电解质,以液态稀土镁合金为下沉阴极,以石墨坩埚为阳极,在电流为 1000A ~ 1600A,电压为 5V ~ 15V,温度为 800℃ ~ 1100℃ 条件下进行直流电解,在阴极得到稀土镁合金。

2. 根据权利要求 1 所述的一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法,其特征在于步骤 (5) 中所用的草酸或可溶性草酸盐为草酸、草酸钠、草酸钾、草酸铵中的一种或一种以上的混合物。

一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土镁合金的生产方法,特别指一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法。

背景技术

[0002] 镁合金具有低密度、高比强度、高比刚度、高弹性模量、高阻尼性能,还具有优良的切削加工性能、导热性以及抗电磁干扰等特性。镁合金比铝合金易于回收,可做到 100% 的回收利用,因此镁合金材料被誉为“绿色工程金属结构材料”。稀土元素由于具有独特的核外电子排布,表现出独特的性质,对 O、S 和其他非金属元素有较强的亲和力,在冶金、材料领域中有独特的作用,具有净化合金溶液、改善合金组织、提高合金室温及高温力学性能、增强合金耐腐蚀性能等功能。稀土镁合金不仅具有镁合金的固有优点,还同时具有抗氧化、抗腐蚀、耐热强度高、抗高温蠕变以及回收无污染等优点,可以满足航空、航天、汽车、军工对减重和节能的要求,并代替工程塑料对 3C(计算机、通讯、消费类电子)产品的轻、薄、小、高度集成和环保等要求,应用前景十分广泛。

[0003] 由于镁和稀土在我国具有资源优势,因此,开发稀土镁合金,不断完善现有的稀土镁合金系,并开发出低成本、高性能的新型稀土镁合金,对我国镁合金材料和稀土材料领域的发展将具有极大的推动作用。由于我国对菱镁矿的开发利用采取了限制保护政策,主要用于高温耐火材料和高纯镁砂的生产。为了解决镁的来源问题,采用含镁量相对较低的白云石矿,是一项不错的选择。因此,以白云石为原料生产稀土镁合金的前景广阔。

[0004] 目前,稀土镁合金的制备方法主要是熔炼法和熔盐电解法。熔炼法是用金属镁与金属稀土进行熔炼,得到组成适宜的合金,然后用各种成型技术制造零部件。熔盐电解法一般是在大气中,以石墨为阳极,以金属钼或钨为阴极,或以液态金属镁、液态金属稀土、液态稀土镁合金为阴极,电解制备稀土镁合金。其中,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。液态阴极电解法包括上浮阴极和下沉阴极两种方法,前者可生产稀土含量低的稀土镁合金,甚至金属镁,后者可生产稀土含量高的稀土镁合金,便于电解产物的分离,同时可以降低电能消耗,提高稀土镁合金的产量。熔盐电解法制备稀土镁合金具有合金成分偏析少、产品质量高、制备成本低等优点,已经受到了广泛的关注。

[0005] 传统的熔盐电解法生产稀土镁合金,所采用的电解原料为无水氯化镁,但是无水氯化镁因制备困难,生产成本高,从而导致生产出的稀土镁合金成本高,缺乏市场竞争力。申请号 201110191455.2 公开了一种稀土镁合金的制备方法,其特征包括:采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土含量为 2%~15% 的混合物为电解质熔盐,在 650℃~720℃ 进行电解,同时向镁电解槽中补加重量比为 (1.5~11):1 的无水氯化镁和氯化稀土,由于该工艺方法必须采用无水氯化镁和无水氯化稀土,因而制造成本较高,而且获得的稀土镁合金中稀土的含量较低,不超过 10%。申请号 201010100139.5 公开了一种用水合氯化镁和氯化稀土电解制备镁稀土合金的方法,其特征在于:该方法以 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$

和 $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为电解原料,以 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-CeCl}_3$ 体系或 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-NdCl}_3$ 体系为电解质,以钼棒为下沉阴极、石墨为阳极,在电压为 4.0 ~ 8.0V、温度为 680℃ ~ 800℃ 的条件下进行直流电解,在阴极得到稀土镁合金。该工艺采用不完全脱水的二水氯化镁和三水氯化稀土为电解原料,避开了传统方法中脱除氯化物晶体中的结构水,简化工艺过程,降低了原料生产成本。申请号 200910117402.9 公开了一种熔盐电解法制备镁稀土合金的方法,其特征是以含水氯化镁和含水氯化稀土为电解原料,以氯化钾为电解质,以钼棒为阴极或以液态金属稀土或液态稀土镁合金为下沉阴极,以石墨柑桔为阳极,于电流为 1000A ~ 2000A,电压为 5V ~ 15V,温度为 800℃ ~ 1000℃ 下进行直流电解,在阴极得到含稀土 5wt% ~ 95wt% 的稀土镁合金,该工艺方法甚至能够采用六水氯化镁和七水氯化稀土为电解原料,显著降低了电解原料的制备成本,而且得到的稀土镁合金产品组成均匀、无偏析、质量好,因而有一定的技术优势。以上稀土镁合金的制备方法均是针对无水、部分脱水或六水的氯化镁等为主要电解原料,并不能直接用于白云石制备稀土镁合金。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种白云石生产稀土镁合金的工艺方法,采用白云石经过转化后的中间产品六水氯化镁为原料,运用熔盐电解法制备稀土镁合金。本发明解决了白云石原料中的钙镁分离问题,直接采用中间产品六水氯化镁电解,降低了生产成本,同时副产了高附加值的轻质碳酸钙,其工艺流畅,效益比较显著,产品质量稳定,便于推广应用。

[0007] 本发明要解决的技术问题由如下步骤来实现:

[0008] (1) 白云石破碎:将白云石进行机械破碎至 1cm ~ 10cm,最好破碎至 2cm ~ 5cm;

[0009] (2) 白云石煅烧:将破碎的白云石在 850℃ ~ 1100℃ 下煅烧 0.5 ~ 5h 得到煅白,最佳温度为 900℃ ~ 1000℃,煅烧时间最好为 1h ~ 3h;

[0010] (3) 煅白消化:将煅白按质量比为 1 : 30 ~ 70 加水,最好为 1 : 40 ~ 50 加水,加热控制消化温度为 50℃ ~ 80℃,充分搅拌 0.5h ~ 4h,加热消化温度最好为 60℃ ~ 70℃,消化时间最好为 1h ~ 3h;

[0011] (4) 消化液过滤:将上述消化的滤液过 60 目筛,除去不能充分消化的残渣,得到较细的镁乳液;

[0012] (5) 镁乳液碳化:镁乳液冷却后,通入二氧化碳,保持二氧化碳的流速为 0.5L/min ~ 1L/min。并跟踪测试镁乳液的 pH,当 pH 达到 7.5 ~ 9.5 时,向体系中加入草酸或可溶性草酸盐,使体系中的草酸根的浓度为 0.001mol/L ~ 0.01mol/L,充分摇匀后继续碳化至 pH 为 6.5 ~ 7.0;最好当 pH 达到 8 ~ 9 时候加入草酸或可溶性草酸盐,加入量保持在使草酸根的浓度最好为 0.001mol/L ~ 0.01mol/L,继续碳化至 pH = 6.5 ~ 7.0;

[0013] (6) 镁乳液过滤:碳化后的乳液,过滤,剩余残渣为轻质碳酸钙,滤液为精制重镁水;

[0014] (7) 重镁水热解:重镁水在 90℃ ~ 100℃ 下热解 1h ~ 4h,得到碱式碳酸镁沉淀,过滤后得到碱式碳酸镁滤饼,其滤液为盐溶液,继续补加水用于新的煅白消化,热解的最佳温度为 95℃ ~ 100℃,热解最佳时间为 2h ~ 3h。热解后的滤液继续循环使用于消化新的煅

白；

[0015] (8) 碱式碳酸镁酸浸：将过滤后的碱式碳酸镁滤饼放入搅拌反应釜，按照 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 HCl 的摩尔比为 1 : 10 ~ 15 加入浓度为 30 % 的盐酸进行搅拌反应，搅拌速率为 10r/min ~ 40r/min，待固体完全溶解后得到氯化镁溶液； $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 HCl 的最佳摩尔比为 1 : 11 ~ 1 : 14，最佳搅拌速率为 20r/min ~ 30r/min。

[0016] (9) 氯化镁蒸发结晶：将所得氯化镁溶液经过加热蒸发、浓缩至氯化镁的质量分数为 40.0% ~ 41.3%，然后控制冷却速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ~ $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ，冷却至 20°C ~ 40°C 析出晶体，冷却至 25°C ~ 35°C 时析晶，经过抽滤分离，在 70°C ~ 80°C 干燥 1h ~ 1.5h 得到高纯度的六水氯化镁晶体；

[0017] (10) 混合投料：将蒸发结晶所得高纯度的六水氯化镁与含水氯化稀土为电解原料，按照重量比为 1 : 0.1 ~ 12 混合均匀，装入石墨坩埚内，经过加热熔化后连续滴加到电解质中进行投料；高纯度的六水氯化镁与含水氯化稀土的最佳重量比为 1 : 0.30 ~ 1；

[0018] (11) 直流电解：以质量比为 1 : 1 ~ 3 的氯化钾和氯化钠混合物为电解质，以液态稀土镁合金为下沉阴极，以石墨坩埚为阳极，在电流为 1000A ~ 1600A，电压为 5V ~ 15V，温度为 800°C ~ 1100°C 条件下进行直流电解，在阴极得到稀土镁合金，电流最佳为 1200A ~ 1500A，电压最佳为 7V ~ 13V，温度最佳为 850°C ~ 1000°C 。

[0019] 步骤 (5) 中所用的草酸或可溶性草酸盐为草酸、草酸钠、草酸钾、草酸铵中的一种或一种以上的混合物。

[0020] 本发明的优点在于：1、以白云石为原料生产稀土镁合金，原料丰富、生产成本低；2、以白云石煅烧 - 碳化 - 酸浸 - 电解生产稀土镁合金，其工艺流畅、易于工业化生产；3、白云石碳化体系中加入浓度为 $0.001\text{mol}/\text{L}$ ~ $0.01\text{mol}/\text{L}$ 的草酸或者可溶性草酸盐，解决了钙镁很难彻底分离的问题，提高了中间产品六水氯化镁的纯度，使最终获得的稀土镁合金产品的质量稳定，品质好；4、直接采用了中间产品六水氯化镁电解，降低了生产成本，因而极具推广应用价值，前景广阔。

附图说明

[0021] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 以下通过实施例进一步阐述本发明，这些实施例仅用于举例说明的目的，并没有限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件。

[0023] 实施例 1：白云石的化学组成为 MgO 含量 20.96%， CaO 含量 30.06%，破碎至 2cm ~ 5cm。在 900°C 下煅烧 3h，得煅白。将煅白按照水：煅白的质量比为 50 : 1 混合，控制消化温度为 60°C ，保温消化 1h，得乳液。乳液过 60 目筛，得到精镁乳液。冷却至室温后通入 CO_2 ， CO_2 流速为 $0.5\text{L}/\text{min}$ ，并跟踪测试碳化体系 PH 值。当碳化体系为 $\text{pH} = 8.5$ 时，加入草酸铵，使体系中草酸根的浓度为 $0.002\text{mol}/\text{L}$ ，继续碳化至 $\text{pH} = 6.5$ ，停止碳化。将碳化后的体系固液分离，固相为轻质碳酸钙，液相为重镁水。所得重镁水在 95°C 下热解 2h，冷却后固液分离，得到碱式碳酸镁滤饼。滤饼放入搅拌反应釜，按照 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 HCl 的摩尔

比为 1 : 10 加入浓度为 30% 的盐酸进行搅拌反应, 搅拌速率为 10r/min, 待固体完全溶解后得到氯化镁溶液, 经过加热蒸发、浓缩至氯化镁的质量分数为 40.1%, 然后以 2°C/min 的速度冷却至 20°C 析出晶体, 抽滤分离, 并在 70°C 干燥 1.5h 得到高纯度的六水氯化镁晶体。将所得高纯度的六水氯化镁与七水氯化镧按照重量比为 1 : 0.10 混合均匀, 作为电解原料, 装入石墨坩埚内, 以质量比为 1 : 1 的氯化钾和氯化钠混合物为电解质, 以液态稀土镁合金为下沉阴极, 以石墨坩埚为阳极, 将经过加热熔化后的电解原料连续滴加到电解质中, 在电流为 1000A, 电压为 5V, 温度为 800°C 条件下进行直流电解, 在阴极得到稀土镁合金, 经过 EDS 检测, 稀土镁合金的镧含量为 5% 左右。

[0024] 实施例 2: 白云石的化学组成为 MgO 含量 20.96%, CaO 含量 30.06%, 破碎至 2cm ~ 5cm。在 950°C 下煅烧 2.5h, 得煅白。将煅白按照水 : 煅白的质量比为 40 : 1 混合, 搅拌加热至 70°C, 保温消化 1.5h, 得乳液。乳液过 60 目筛, 得到精镁乳液。冷却至室温后通入 CO₂, CO₂ 流速为 0.8L/min, 并跟踪测试碳化体系 pH 值。当碳化体系为 pH = 9.0 时, 加入草酸, 使体系中草酸根的浓度为 0.005mol/L, 继续碳化至 pH = 6.8, 停止碳化。将碳化后的体系固液分离, 固相为轻质碳酸钙, 液相为重镁水。所得重镁水在 100°C 下热解 2h, 冷却后固液分离, 得到碱式碳酸镁滤饼。滤饼放入搅拌反应釜, 按照 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O 与 HCl 的摩尔比为 1 : 15 加入浓度为 30% 的盐酸进行搅拌反应, 搅拌速率为 40r/min, 待固体完全溶解后得到氯化镁溶液, 经过加热蒸发、浓缩至氯化镁的质量分数为 40.2%, 然后以 4°C/min 的速度冷却至 40°C 析出晶体, 抽滤分离, 并在 80°C 干燥 1h 得到高纯度的六水氯化镁晶体。将所得高纯度的六水氯化镁与三水氯化钆按照重量比为 1 : 12 混合均匀, 作为电解原料, 装入石墨坩埚内, 以质量比为 1 : 3 的氯化钾和氯化钠混合物为电解质, 以液态稀土镁合金为下沉阴极, 以石墨坩埚为阳极, 将经过加热熔化后的电解原料连续滴加到电解质中, 在电流为 1500A, 电压为 15V, 温度为 1100°C 条件下进行直流电解, 在阴极得到稀土镁合金, 经过 EDS 检测, 稀土镁合金的钆含量为 90% 以上。

[0025] 表 1 是实施例 3 ~ 实施例 5 所采用的反应条件列表。

[0026] 表 1

[0027]

实施例		3	4	5	6	7	8
白云石破碎	a	2~5cm	2~5cm	2~5cm	1~9cm	3~10cm	4~9cm

[0028]

白云石煨烧	b	1000℃	1050℃	1100℃	850℃	900℃	980℃
	c	1.5h	1.5h	1h	5h	4h	0.5h
煨白消化	d	60:1	70:1	30:1	45:1	65:1	50:1
	e	80℃	50℃	50℃	60℃	70℃	65℃
	f	2h	3h	2h	4h	0.5h	2.5h
消化液过滤	g	60目	60目	60目	60目	60目	60目
镁乳液碳化	h	1 L/min	1 L/min	0.5 L/min	0.6 L/min	0.8 L/min	0.9 L/min
	i	8.5	9.0	8.5	7.5	9.5	8.0
	j	0.001 mol/L	0.008 mol/L	0.01 mol/L	0.005 mol/L	0.006 mol/L	0.003 mol/L
	k	6.5	6.8	7.0	6.7	6.9	7.0
重镁水热解	l	95℃	100℃	95℃	90℃	97℃	93℃
	m	3h	3h	1h	4h	2h	2.7h
碱式碳酸镁 酸浸	n	1:11	1:12	1:13	1:14	1:12.5	1:10
	o	15r/min	20r/min	35r/min	25r/min	30r/min	10r/min
氯化镁蒸发 结晶	p	40.0%	41.3%	40.6%	40.9%	40.3%	41.0%
	q	3℃/min	4℃/min	2℃/min	3℃/min	2℃/min	3℃/min
	r	25℃	30℃	40℃	35℃	20℃	28℃
	s	75℃	70℃	77℃	80℃	80℃	72℃
	t	1.5h	15h	1.2h	1.4h	1h	1.3h
混合投料	u	三水氯化铈	七水氯化镨	六水氯化钆	六水氯化镱	六水氯化铈	六水氯化钇
	v	1:1	1:11	1:7	1:9	1:10	1:5
直流电解	w	1:2.3	1:2	1:1.7	1:2	1:3	1:1

[0029]

	x	1100A	1400A	1200A	1500A	1350A	1230A
	y	8V	10V	12V	9V	6V	14V
	z	850℃	900℃	1050℃	870℃	890℃	980℃

[0030] 表 1 中 a = 粒度大小 ; b = 煅烧温度 ; c = 煅烧时间 ; d = 水与煅白的质量比 ; e = 加热消化温度 ; f = 消化时间 ; g = 过滤筛孔 ; h = CO₂ 流速 ; i = 加入草酸或可溶性草酸盐时碳化体系 pH ; j = 草酸根浓度 ; k = 终点 pH ; l = 热解温度 ; m = 热解时间 ; n = 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 与 HCl 的摩尔比 ; o = 搅拌速率 ; p = 浓缩至氯化镁的质量分数 ; q = 冷却速度 ; r = 析晶温度 ; s = 烘干温度 ; t = 烘干时间 ; u = 含水氯化稀土的种类 ; v = 六水氯化镁与含水氯化稀土的重量比 ; w = 氯化钾和氯化钠的质量比 ; x = 电解电流 ; y = 电解电压 ; z = 电解温度 ; 对于碳化过程中加入的草酸或者草酸盐的种类, 实施例 3、4 和 5 分别是草酸钠、草酸钾和草酸, 实施例 6 为草酸与草酸铵按照质量比 1 : 1 的混合物, 实施例 7 为草酸与草酸钾按照质量比 3 : 1 的混合物, 实施例 8 为草酸、草酸钠和草酸铵按照质量比 1 : 2 : 4 的混合物。除了表 1 所列的条件外, 其余内容同实施例 1。

[0031] 表 2 是实施例 3 ~ 实施例 8 制备获得的稀土镁合金的稀土含量。由实施例 1、实施例 2 和表 2 中所列的稀土镁合金的稀土含量数据可以看出, 本发明的产品质量稳定, 稀土含量在 5% ~ 90% 以上。

[0032] 表 2

[0033]

实施例	3	4	5	6	7	8
稀土镁合金的稀土含量	55%	镨 6%	钆 64%	85%	铈 8%	钇 28%

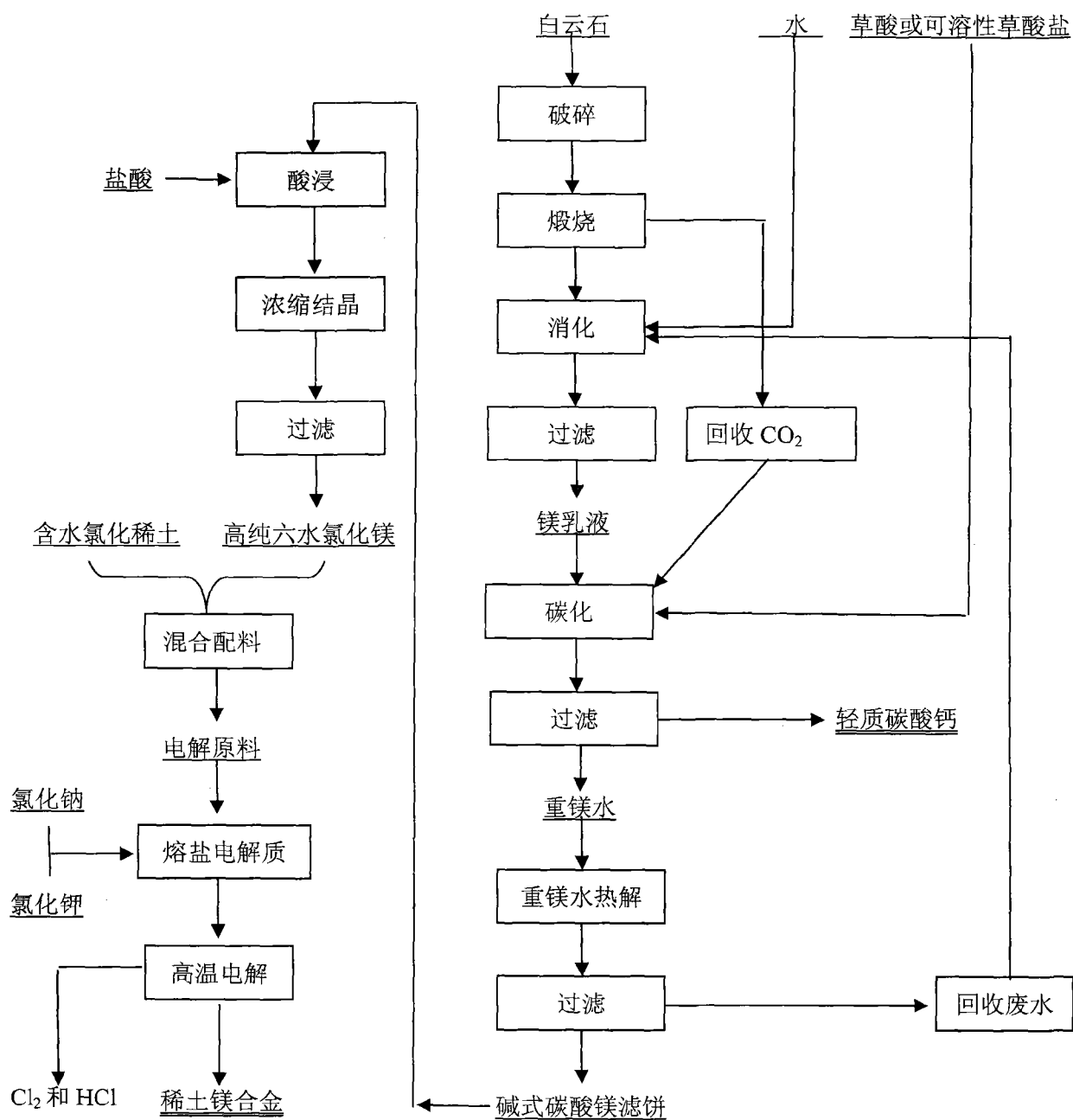


图 1