



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113981491 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 28

(21) 申请号 202111562341.4

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 郑州大学

地址 450000 河南省郑州市高新技术开发
区科学大道100号

(72) 发明人 赵中伟 高彪峰 肖松文 苗永锋
何季麟

(74) 专利代理机构 郑州中鼎万策专利代理事务
所(普通合伙) 41179

代理人 林新园

(51) Int. Cl.

C25C 3/02 (2006.01)

C25C 7/06 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

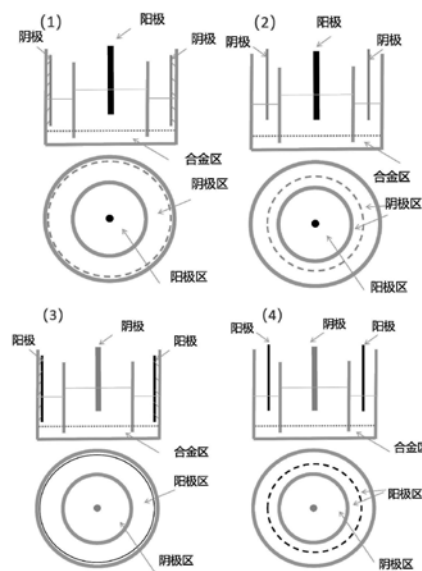
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种低温熔盐电解制备金属铍的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,采用低温液态合金连接隔离状态的阳极工作区和阴极工作区,含铍原料进入阳极工作区,在低温下经电场电解作用,含铍原料被还原成金属铍并溶解进入低温液态合金,同时低温液态合金中的铍在阴极工作区被氧化成铍离子,后于阴极得电子还原沉积出固态金属铍。本发明在电解质中加入含氧类辅助剂,增加含铍原料的溶解性,可扩大含铍原料的适用范围,也可降低原料纯度要求低。本发明在液态合金中加入硅,增加了液态合金的流动性、降低其热膨胀性,极大地降低合金的熔点,使电解温度更低,能够降低电解能耗,减少铍的挥发损失。本发明工艺简单,且制得的金属铍纯度高,是铍冶金领域的一大创新。



1. 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,采用低温液态合金连接隔离状态的阳极工作区和阴极工作区,含铍原料进入阳极工作区,在低温下经电场电解作用,含铍原料被还原成金属铍并溶解进入低温液态合金,同时低温液态合金中的铍在阴极工作区被氧化成铍离子,后于阴极得电子还原沉积出固态金属铍。

2. 根据权利要求1所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将电解槽分为阳极工作区和阴极工作区,阳极工作区和阴极工作区内均盛有电解质,电解槽底部还盛有低温液态合金;所述阳极工作区和阴极工作区的电解质互不接触而通过电解槽底部的低温液态合金相连接;

(2) 向阳极工作区中加入含铍原料,然后在阳极工作区和阴极工作区分别插入阳极和阴极,低温下通电,含铍原料在阳极工作区电解质与低温液态合金界面处被还原成金属铍并溶解进入低温液态合金,同时,低温液态合金中的铍在低温液态合金与阴极工作区电解质界面处被氧化成铍离子进入阴极电解质,并在阴极表面被还原成金属铍。

3. 根据权利要求1或2所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述的低温 $<600^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述低温液态合金含53-85at.%金、0-38at.%铍、0-20at.%硅,可含有铜、银、锰中一种或以上,其在 $<600^{\circ}\text{C}$ 下为液态;所述含铍原料为氧化铍、氟化铍、氯化铍中至少一种,含铍原料的纯度 $\geq 50\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,优选的,所述低温液态合金中含54-81at.%金、0.1-38at.%铍、6-18at.%硅。

6. 根据权利要求1或2所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,电解过程控制方式为控制电流、控制电压的一种或以上;控制电流时,电流密度为 $0.01-1.0\text{A}/\text{cm}^2$,控制电压时,阴极电压为 $\leq -2.5\text{V}$ (vs NHE)。

7. 根据权利要求2所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述阳极工作区和阴极工作区的电解质由熔盐电解质和辅助剂组成,辅助剂添加量 $\leq 10\text{at.}\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述熔盐电解质为氟化锂、氟化钾、氟化铷、氟化铯、氟化铍、氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化铍、氯化镁、氯化钙、氯化锶、氯化钡、氯化镧、氯化镨、氯化钆、氯化钇、氯化铈、氯化钆、溴化锂、溴化钠、溴化钾、溴化铷、溴化铯、碘化锂、碘化钠、碘化钾、碘化铷、碘化铯中至少一种;所述辅助剂为氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化钡中至少一种。

9. 根据权利要求2所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述阳极为惰性阳极和活性阳极的一种;所述阴极为铂、金、铁、银、铝、铜、钡、钴、铬、汞、钼、镍、石墨中至少一种。

10. 根据权利要求9所述的低温熔盐电解制备金属铍的方法,其特征在于,所述惰性阳极材料为合金类、金属陶瓷类中至少一种;所述活性阳极材料为石墨质、半石墨质、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维中至少一种。

一种低温熔盐电解制备金属铍的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,属于铍冶金领域。

背景技术

[0002] 铍是一种银白色金属,其对X-射线的可透性是铝的17倍,是制造X-光管窗口和放射性检测探头的唯一材料。金属铍中子俘获面很小,而中子散射截面很大,常用于制造中子增殖装置,反应堆的反射层、减速剂及核武器部件等。此外,铍可制成铍陀螺,广泛应用于航空航天领域。因此,铍是一种极具战略意义的金属。

[0003] 目前,大多数企业采用氟化铍镁热还原法生产金属铍,但也有少部分企业采用氯化铍电解法生产金属铍。氟化铍镁热还原法首先将氧化铍或氢氧化铍溶于氟化氢铵制取氟铍化铵,然后加热氟铍化铵使其分解,得到氟化铵和氟化铍,最后,用金属镁还原氟化铍得到金属铍,该方法在工业上应用普遍,但该方法为间歇操作,无法连续生产,同时,氟化铍制备工序繁琐,生产成本较高。氯化铍电解法则首先对氧化铍进行氯化得到氯化铍,然后对氯化铍进行电解制取金属铍。不同于氟化铍镁热还原法,该方法可以连续生产金属铍,但氯化铍的制取十分困难,因为氧化铍难以被氯化,需要引入碳,同时,氯化铍电解过程会产生氯气,污染环境。

[0004] 美国专利US 1980378A公开了一种熔盐电解制取金属铍及其轻合金的方法,该方法以氟化物作为熔盐,将氟化铍或氧化铍溶解于氟化物熔盐中,电解制备铍或铍的轻合金。以氧化铍为原料时进行电解时,为保证氧化铍溶解,需严格控制氧化铍的添加速率,以氟化铍为原料进行电解时,阳极会析出氟气,对环境危害很大。

[0005] 中国专利CN 109295309 B公开了一种氯化铍还原制备金属铍的方法,该方法利用钠或钾还原氯化铍制备金属铍,通过还原、分馏提纯两个步骤即可实现高纯金属铍的制备,但该方法无法连续生产,同时,该方法需以氯化铍为原料,但如前文所述,氧化铍的氯化十分困难。

[0006] 氯化铍、氟化铍之外,氧化铍也可用来制备金属铍。美国专利US 6811678 B2公开了一种电化学还原氧化铍制备金属铍的方法,该方法通过电解还原的方式首先在氧化铍阴极得到金属钙,金属钙紧接着与氧化铍发生反应,将氧化铍还原为金属铍,该法可连续生产,但金属钙会溶解在熔盐中,使得熔盐的电子导电性增加,导致电流效率下降,同时,还原得到的金属铍容易含有 CaBe_{13} 杂质。中国专利CN 111235603 A公开了一种熔盐电脱氧制备金属铍的方法,该方法将氧化铍与造孔剂和导电剂混合均匀后制成阴极片,通电脱氧即可制得金属铍,但还原得到的金属铍会包裹在电极表面,对电极内部氧离子的扩散造成阻碍,导致电极内部的氧难以扩散出来,同时,该方法要求氧化铍的纯度在99%以上,对原料适应性较差。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种低温下高效制备金属铍的方法,

该方法工艺简单,且制得的金属铍纯度高。

[0008] 为了实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0009] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,采用低温液态合金连接隔离状态的阳极工作区和阴极工作区,含铍原料进入阳极工作区,在低温下经电场电解作用,含铍原料被还原成金属铍并溶解进入低温液态合金,同时低温液态合金中的铍在阴极工作区被氧化成铍离子,后于阴极得电子还原沉积出固态金属铍。

[0010] 具体的,包括以下步骤:

[0011] (1) 将电解槽分为阳极工作区和阴极工作区,阳极工作区和阴极工作区内均盛有电解质,电解槽底部还盛有低温液态合金;所述阳极工作区和阴极工作区的电解质互不接触而通过电解槽底部的低温液态合金相连接;

[0012] (2) 向阳极工作区中加入含铍原料,然后在阳极工作区和阴极工作区分别插入阳极和阴极,低温下通电,含铍原料在阳极工作区电解质与低温液态合金界面处被还原成金属铍并溶解进入低温液态合金,同时,低温液态合金中的铍在低温液态合金与阴极工作区电解质界面处被氧化成铍离子进入阴极电解质,并在阴极表面被还原成金属铍。

[0013] 进一步,所述的低温 $<600^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 进一步,所述低温液态合金含53-85at.%金、0-38at.%铍、0-20at.%硅,可含有铜、银、锰中一种或以上,其在 $<600^{\circ}\text{C}$ 下为液态。

[0015] 进一步,所述含铍原料为氧化铍、氟化铍、氯化铍中至少一种,含铍原料的纯度 $\geq 50\%$ 。

[0016] 优选的,所述低温液态合金中含54-81at.%金、0.1-38at.%铍、6-18at.%硅。

[0017] 进一步,电解过程控制方式为控制电流、控制电压的一种或以上;控制电流时,电流密度为 $0.01-1.0\text{A}/\text{cm}^2$,控制电压时,阴极电压为 $\leq -2.5\text{V}$ (vs NHE)。

[0018] 进一步,所述阳极工作区和阴极工作区的电解质由熔盐电解质和辅助剂组成,辅助剂添加量 $\leq 10\text{at.}\%$ 。

[0019] 进一步,所述熔盐电解质为氟化锂、氟化钾、氟化铷、氟化铯、氟化铍、氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化铍、氯化镁、氯化钙、氯化锶、氯化钡、氯化镧、氯化铈、氯化钪、氯化钕、氯化钆、氯化钇、氯化铈、氯化钍、溴化锂、溴化钠、溴化钾、溴化铷、溴化铯、碘化锂、碘化钠、碘化钾、碘化铷、碘化铯中至少一种;所述辅助剂为氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化钡中至少一种。

[0020] 进一步,所述阳极为惰性阳极和活性阳极的一种;所述阴极为铂、金、铁、银、铝、铜、钡、钴、铬、汞、钼、镍、石墨中至少一种。

[0021] 进一步,所述惰性阳极材料为合金类、金属陶瓷类中至少一种;所述活性阳极材料为石墨质、半石墨质、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维中至少一种。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 1、原料纯度要求低,产品纯度更高。本发明低温电解制备高纯金属铍的方法,通过低温液态合金隔开两个电解工作区,并在阳极工作区中加入含铍原料,通电后含铍原料被还原得到的金属铍可直接溶解进入液态合金,其中比铍电位更负的离子不会从阳极工作区进入液态合金,比铍电位更正的离子虽然会进入液态合金,但不会从液态合金进入阴极工作区,因此,本发明能够很好的除去原料中的杂质,降低对含铍原料的纯度要求,原料的适

应性好。

[0024] 2、原料来源更丰富。本发明低温电解制备高纯金属铍的方法，不同于熔盐电脱盐需以氧化铍为原料，镁还原法制铍中以氟化铍为原料，或以氯化铍为原料的熔盐电解，本发明在电解质中的含氧类辅助剂，增加含铍原料的溶解性，因此本发明的含铍原料可以为氧化铍、氟化铍、氯化铍中的一种或以上。同时，含铍原料溶解性的增加，可极大地降低铍离子或络合离子对含铍原料的依赖性，进一步降低对其纯度的要求，如含铍原料铍质量分数 $\geq 50\%$ 均可满足本申请工艺要求，含铍原料来源更丰富。

[0025] 3、操作温度低、能耗少。本发明电解温度更低($<600^{\circ}\text{C}$)，能够降低电解能耗，减少铍的挥发损失。本发明在液态合金中加入硅，增加了液态合金的流动性，降低其热膨胀性，极大地降低合金的熔点。

[0026] 4、电解体系中铍离子浓度较高。通过在电解质中加入含氧类辅助剂，使得氧和卤素及铍形成铍氧卤素络合离子，增大了含铍原料的溶解度及电解体系中含铍离子浓度。

[0027] 5、电解质体系电导率较高。增加碱金属和碱土金属卤化物类离子化合物，可以增加电解质中的离子浓度，降低体系粘度，进而提高体系电导率。

[0028] 6、加料速度限制少。本发明低温电解制备高纯金属铍的方法，含铍原料可以溶解于电解质，发生离子扩散，也可以不溶于电解质，仅在液固界面(电解液和固态原料界面)上发生电化学反应，降低了对加料速率的要求。

[0029] 7、本发明低温电解制备高纯金属铍的方法，优选的电解槽结构中阳极工作区和阴极工作区呈中心对称，电磁场分布更均匀，槽子保温性更好。

附图说明

[0030] 图1为本发明典型电解装置示意图。其中，图1(1)-(4)为不同设置方式，阳极区和阴极区对应阳极工作区和阴极工作区。

具体实施方式

[0031] 以下结合实施例对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0032] 实施例1

[0033] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法，包括以下步骤：

[0034] (1) 如图1所示，向电解槽底部加入含铍合金(37.7at.%铍、8.2at.%硅、54.1at.%金)，确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区，向阳极工作区内加入59at.%氯化锂、39at.%氯化钾、1at.%氧化锂、1at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质，向阴极工作区内加入58.5at.%氯化锂、41at.%氯化钾、0.5at.%氧化铍的混合物作为阴极电解质；加热呈熔融态或悬浮态。

[0035] (2) 向阳极工作区内加入纯度为50%的氧化铍，电解槽升温至 599°C ，恒温0.5h以上，将石墨阳极和铁阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中，通电恒温电解，控制电流密度为 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ ，电解12h，在阴极得到固态金属铍，经分析所得固态金属铍的纯度为99.0%。

[0036] 实施例2

[0037] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法，包括以下步骤：

[0038] (1) 如图1所示，向电解槽底部加入含铍合金(3.1at.%铍、16.8at.%硅、

80.1at.%金),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入61at.%氯化钙、36at.%氯化锂、2.5at.%氧化钙、0.5at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入55.5at.%氯化锂、43.4at.%氯化铷、0.1at.%氧化钾、1at.%氧化铍的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0039] (2)向阳极工作区内加入纯度为60%的氧化铍,电解槽升温至370℃,恒温0.5h以上,将石墨质阳极和铂阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为0.8A/cm²,电解3h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.2%。

[0040] 实施例3

[0041] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0042] (1)如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(7.9at.%铍、12.3at.%硅、78.3at.%金、0.7at.%铜、0.8at.%银),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入66at.%溴化钾、33at.%溴化锂、0.5at.%氧化钙、0.5at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入62.5at.%碘化锂、36.5at.%碘化钾、1at.%氧化铍的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0043] (2)向阳极工作区内加入纯度为80%的氧化铍,电解槽升温至450℃,恒温0.5h以上,将碳纤维阳极和钨阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为0.01A/cm²,电解15h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.5%。

[0044] 实施例4

[0045] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0046] (1)如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(0.2at.%铍、18.0at.%硅、81.0at.%金、0.5at.%铜、0.3at.%锰),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入17.5at.%氯化铊、82at.%碘化锂、0.5at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入45at.%氯化铍、54at.%氯化钠、1at.%氧化锂的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0047] (2)向阳极工作区内加入纯度为50%的氟化铍,电解槽升温至400℃,恒温0.5h以上,将金属陶瓷阳极和镍阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为0.5A/cm²,电解3h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.7%。

[0048] 实施例5

[0049] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0050] (1)如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(24.7at.%铍、6.3at.%硅、68.4at.%金、0.1at.%锰、0.2at.%铜、0.3at.%银),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入60at.%氯化钠、36at.%氯化铊、3at.%氧化钙、1at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入10at.%氟化锂、90at.%氟化铍的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0051] (2)向阳极工作区内加入纯度为70%的氟化铍,电解槽升温至580℃,恒温0.5h以上,将石墨阳极和银阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密

度为 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$,电解4h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.9%。

[0052] 实施例6

[0053] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(14.3at.%铍、11.2at.%硅、74.0at.%金、0.5at.%银),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入40at.%氯化锂,55.5at.%氯化铷、4at.%氧化钡、0.5at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入23at.%氟化锂、73at.%碘化锂、3.5at.%氧化锂、0.5at.%氧化铍的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0055] (2) 向阳极工作区内加入纯度为80%的氯化铍,电解槽升温至 595°C ,恒温0.5h以上,将石墨烯阳极和石墨阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$,电解6h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.5%。

[0056] 实施例7

[0057] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0058] (1) 如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(11.3at.%铍、9.1at.%硅、79.6at.%金),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入48at.%氯化钠、48at.%氯化钆、3at.%氧化钠、1at.%氧化铍的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入41at.%氯化钾、56at.%氯化锂、2.5at.%氧化锂、0.5at.%氧化铍的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0059] (2) 向阳极工作区内加入纯度为99%的氧化铍和99%的氯化铍(氯化铍占80at%),电解槽升温至 440°C ,恒温0.5h以上,将半石墨质阳极和镍阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$,电解6h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.9%。

[0060] 实施例8

[0061] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0062] (1) 如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(3.3at.%铍、17.2at.%硅、79.0at.%金、0.3at.%铜、0.2at.%锰),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入47at.%氯化铍、53at.%氯化钠的混合物作为阳极电解质,向阴极工作区内加入41at.%氯化铍、55at.%氯化钠、4at.%氧化锂的混合物作为阴极电解质;加热呈熔融态或悬浮态。

[0063] (2) 向阳极工作区内加入纯度为85%的氟化铍,电解槽升温至 380°C ,恒温0.5h以上,将合金类阳极和石墨阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电恒温电解,控制电流密度为 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$,电解2h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.3%。

[0064] 实施例9

[0065] 一种低温熔盐电解制备金属铍的方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 如图1所示,向电解槽底部加入含铍合金(3.3at.%铍、17.2at.%硅、79.0at.%金、0.3at.%铜、0.2at.%锰),确保其熔化后能将电解装置分为阳极工作区、阴极工作区,向阳极工作区内加入47at.%氯化铍、53at.%氯化钠的混合物作为阳极电解质,

向阴极工作区内加入41at.%氯化铍、55at.%氯化钠、4at.%氧化锂的混合物作为阴极电解质；

[0067] (2) 向阳极工作区内加入纯度为90%的氟化铍,电解槽升温至380℃,将金属陶瓷类阳极和镍阴极分别插入阳极电解质和阴极电解质中,通电电解,控制阴极电压为-1.95V (vs NHE),电解8h,在阴极得到固态金属铍,经分析所得固态金属铍的纯度为99.8%。

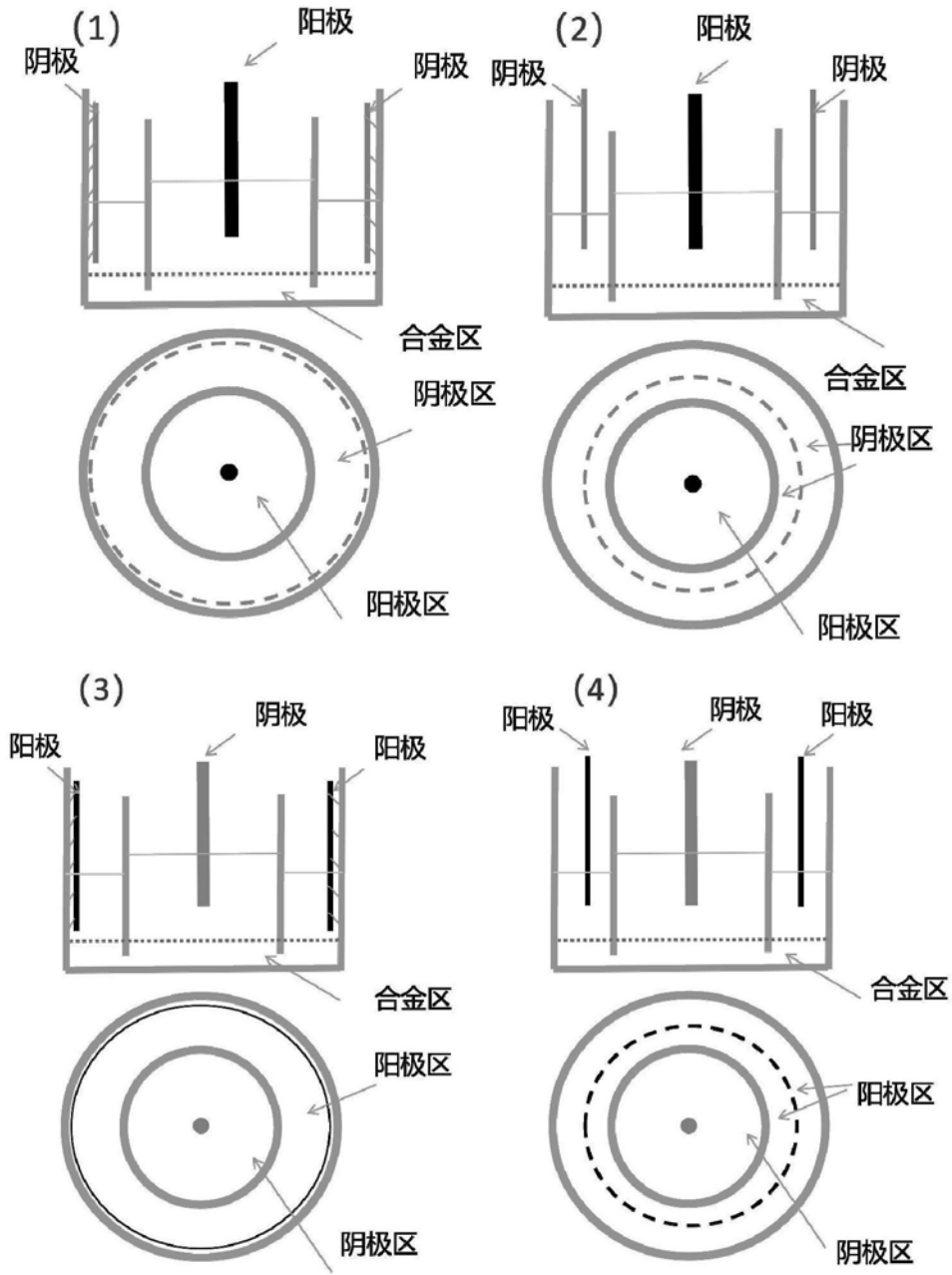


图1