

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C25C 7/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C25C 3/28 C25C 3/26

C25C 3/34 C25C 3/32

[21] 申请号 98802248.6

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246897A

[22]申请日 1998.1.8 [21]申请号 98802248.6

[30]优先权

[32]1997.2.4 [33]IT [31]TO97A000080

[86]国际申请 PCT/IB98/00019 1998.1.8

[87]国际公布 WO98/33956 英 1998.8.6

[85]进入国家阶段日期 1999.8.3

[71]申请人 卡思英戈特斯有限公司

地址 列支敦士登瓦杜兹

[72]发明人 马科·文森佐·金纳塔

[74]专利代理机构 中国商标专利事务所

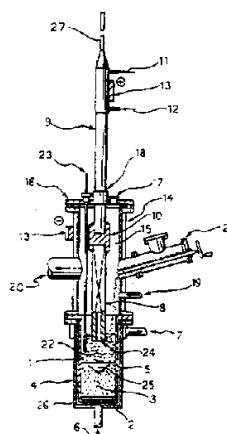
代理人 徐小琴

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 9 页

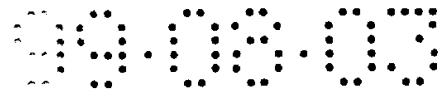
[54]发明名称 电解产生金属的工艺

[57]摘要

借助电化学提取设备,从其相应的化合物中电解产生金属,特别是钛和合金的工艺,该设备包括:容有大量凝固金属(3),比重低于该金属比重的液态电解质(22)及所产生的金属(25)的液池的阴极-坩埚(1);设有用于调节其与该阴极表面间距离的装置的,一个或多个部分埋入该电解质中的非消耗性阳极(8);将该金属的化合物、电解质构成组份及合金材料供于该电解质的供料系统(21);将直流电供给液态金属,然后经电解质供给阳极,从而使该金属在液态下阴极还原,使阳极气体逸出的电源,用其所产生的热将电解质保持在熔态下;气密的盛放结构,其中收集了在电解过程中所产生的阳极气体。



ISSN 1000-8427



权 利 要 求 书

1. 电解生产金属和合金的工艺，该工艺起始于由该金属和合金的相应的化合物，它采用一种电沉积设备，该设备包括：
 - 包括含固体金属壳，密度低于该金属的液体电解质及所产生的金属液池的阴极—坩埚；
- 5
 - 一个或几个部分埋入该电解质中的，带有用于调节其与阴极表面间距离的装置的非消耗性阳极；
 - 用于将金属化合物、电解质构成组份及合金材料供入该电解质的装置；
 - 用于向金属液池，并经过电解质向阳极供直流电，从而使金属以液态阴极还原，使阳极气从阳极逸出，同时产生维持电解质熔化所需热的电源装置；
- 10
 - 气密容器，其中电解时生成的阳极气体被移走。
2. 权利要求 1 的工艺，其中所产生的金属是钛、锆、钽、钒、铬、镍、钴、镱、铍、硅、稀土及混合金属。
3. 权利要求 1 的工艺，其中所生产的合金由选自所谓的反应性的、难熔的金属、过渡金属、镧系和锕系金属的金属构成。
- 15 4. 权利要求 1 的生产钛的工艺，其中该电解质是 CaF_2 、 CaCl_2 和金属 Ca 混合物。
5. 权利要求 1 或 4 的工艺，其中该电解质包括碱金属和碱土金属的化合物。
6. 权利要求 1 或 4 的工艺，其中被供往该电沉积设备中的金属化合物是氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。
- 20 7. 权利要求 1 的工艺，其中的阴极—坩埚是铜坩埚。
8. 权利要求 1 的工艺，其中该坩埚被冷却，从而使电解质保护层在其内表面上凝固。
9. 权利要求 1 的工艺，其中使该气密容器冷却，从而产生冷凝在其内表面上的来自电解质蒸汽的冷凝物，因而防止该容器被阳极气体侵蚀。
- 25 10. 权利要求 1 的工艺，其中在金属电沉积过程中生成的阳极气体经非消耗性的阳极内管道被输送。
11. 权利要求 1 的工艺，其中欲被生产的金属的化合物经设在非消耗性的阳极内的管道被供入电解质中。
12. 权利要求 1 的工艺，其中，为将其内还原所述化合物的区域与其内逸出
- 30 阳极气体的阳极中间相分离，借助电绝缘的和化学惰性的管道输送该被生产的金

属的化合物。

13.权利要求 1 的工艺，其中，为达到规定的化学成分，通过将与其电化学特性成比例的量的元素和化合物供入此设备而生产合金。

5 14.权利要求 1 的工艺，其中该电沉积设备包括连续抽出所生产的凝固金属的装置。

15.权利要求 1 的工艺，其中借助冷绕口导孔将所产生的液态金属放出。

16.权利要求 1 的用于生产金属和合金板、坯、大型坯和小型坯料的工艺。

17.权利要求 1 的工艺，其中埋入电解质中的阳极具有经成形和机加工，以便加强阳极气体逸散的下端。

10 18.权利要求 1 的工艺，其中借助被冷却的阳极导杆供电。

19.权利要求 1 的工艺，其中该设备包括用于阳极枢动机构的真空密封垫。

20.权利要求 1 的工艺，它包括用于监测稳定态运行条件的计算机系统，以便通过调节阳极和液态阴极表面间的距离保持稳定态。

21.具有权利要求 1 中所述特征的电沉积设备。

15 22.权利要求 1 或 4 或 5 的工艺，其中该电解质包括一价碱金属和二价碱土金属的添加物，如 $\text{Ca}^0 + \text{K}^0$ 或 $\text{Ca}^0 + \text{Mg}^0$ 。

说 明 书

电解生产金属的工艺

1) 序言

5 为改进工业性电解工艺，我们必需作出一些判断，这涉及物理运行条件中的一些变更。

因此，我们需要达到对描述这工艺运行条件的数据的物理含义的实际理解。

在生产 Ti 的电解工艺发展方面，技术滞后的第一原因是对 Ti 体系的理论理解不充分。

10 第二原因是，我们不能从生产 Al 的电解工艺的知识中吸取信息，因为其理论上的表述与公众的承认相距很远。

该问题的这种状态是因为基础性的电化学工作不充分；针对该主题的公开文献中所用的体系常缺乏理论基础及物理意义。

15 实际上，当冶金工作者试图解释在单电极作业时所发生的现象，而且他们对该现象极感兴趣时，他们就卷入了关于带电物料的热力学原理的实质问题。

当我们想起已有多少电化学对热力学的发展作出贡献时，科学的这种状态是十分可怜的。

20 通过阅读该类公开文献，我们可看到：电化学工作者仍惧怕深深地进入问题的实质，也就是说，惧怕放弃可逆的平衡条件（冶金工作者对此无兴趣），及放弃不现实的两维界面模型。

下文所述的工作是试图在稳定态的动态条件下，在微观的水平上，背离可逆的平衡条件，获得某些关于发生于单电极处的实际有用的可理解的信息。所得的实际数据就是本发明的目的。

在该工作基础上的见解载于 M.V.Ginatta Ph.D. Thesis（参考文献 1）中。

25 下文中的陈述旨在说明在该专利申请请求中的 Ti 系统的特征，因此，不采用严格的不可逆热力学的形式。该目标在于，通过更好的理解，完成本发明中的一个目的，即改进电解工艺技术。

2) 发明背景

30 现在，电解生产钛是在熔融的氯化物体系中进行的，而且所产的金属具有纯

晶体的形态。

氯化物电解的产业上问题在于，钛以大表面面积和较低的堆密度的结晶组织固态地沉积在阴极上。

5 固态阴极沉积物的生长需经常借助美国专利 (US, 4,670,121) 中所述类型的控制设备将其从电解质中取出。

从阴极上剥下的钛沉积物残留一些夹带在晶粒间的电解质，因而后续进行的去除夹带的残留电解质的工序不可避免地降低了所生成的金属的纯度，这纯度与其在阴极上电解还原时的纯度很不同。

10 还有，沉积在固体阴极上的钛的电化学特性将可以进行电解的最大电流密度限于与低的单位工厂生产率相应的相当低的数值。

此外，为获得晶态沉积物，电解质中的钛离子浓度，必须如美国专利 (US 5,015,342)中所述那样，处于阳极电解液和阴极电解液间的所需的中间区段范围中。

与生产固体沉积物相比，电解生产液态钛有一些操作上的优点，比如：

- 15 - 阴极的面积不随电解进程改变，因此易于达到和控制稳定的运行条件；
- 所生产的纯金属与电解质的分离是完全的，因而除了在保护性气氛下凝固和冷却外，无需任何其它的作业；
- 可以不干扰电解进程收取所产生的金属，这将在描述本发明时解释。

20 以大致为钛熔点的温度下电解生产钛具有很重要的热化学优点，因为在这种温度下，在电解质中低价钛化合物的浓度范围很低；因而没有影响此工艺电效率的不均匀性或氧化还原效应。（图9）

以钛熔点以上的温度电解生产钛有很重要的电化学优点，因为液体钛阴极上的交变电流密度比固体 Ti 阴极上的该电流密度大得多。

此外，向主电解质组份中添加辅助的离子化合物进一步提高了交变电流密度值，因为这使得减慢阴极中间相过程的离子金属配合物不能形成。

25

3) 本发明简述

本发明的实质由后面的权利要求限定。

本发明的目的之一是电解还原液态的金属钛。

30 本发明的目的是利用电解质提供的热覆盖，以便保持允许全液态阴极运行的大液体钛熔池。这种运行模式可采用比固体阴极大得多的电流密度。

本发明的另一目的在于以高电流密度进行电化学还原时，使阴极中间相中的钛和电解质完全分离。

本发明的再一目的是精确控制发生在阴极处的电化学半反应，该控制是通过监测系统进行的。它还控制该工艺的电化学参数的变化。

5 本发明的又一目的是利用带有液体阴极的电解的其它优点，该优点是在保持高电流密度及达到高电流效率的同时，用电解质中低浓度的钛离子还原金属的可能性。

10 对于钛电化学系统而言，得不到规定的电解质，即得不到能将钛的氧化物供入电解槽，并得到氧含量在现行的商业规范内的钛金属的，相当于用水晶石生产铝的电解质。

但钛具有全世界大量生产高纯度四氯化钛的优势， TiCl_4 大部分用于颜料业。

由于在所有的情况下，必须提纯钛精矿中的杂质，所以我们可以象制铝业用 Bayer 铝土精练法一样，很好地利用碳氯化法来提纯钛原料。

15 为降低电解生产钛的成本，在商业上设立低纯度和低成本的第二类的四氯化钛与用于颜料的等级相比也是有益的。

这出于两种考虑：

- 溶盐电解质固有的精炼能力，该能力能将某些杂质保留在溶液中或可将其它的杂质作为蒸汽分离出来；

20 - 某些在颜料业中被称为杂质的元素，对于钛合金而言，实际上是合金金属（如：V、Zr、Al、Nb）。

应知，只有当电解生产钛的规模很大时，才能按本程序得到这种第二级的四氯化钛。

25 本发明的另一目的是将四氯化钛溶于电解质中的方法。由于 TiCl_4 在熔盐中的溶解度很小，但 Ca 与 TiCl_4 反应动力学很快，所以本发明所描述的作业条件是使一定浓度的元素 Ca 存于该电解质中。

当 Ti 离子浓度保持于低值时，Ca 在阴极处被共还原，而且几乎不溶于钛，元素态的 Ca 在电解质熔体中向着供入大量 TiCl_4 的区域扩散。

本发明再一目的是将钛原料供入电解质的方法。

30 供入 TiCl_4 的可能的实施方案之一是经过不溶阳极本体中的通道，用管道，最好是用化学惰性的和不导电材料（如 BN 等）制的管道载入，从而将其中

TiCl₄ 与 Ca 反应的区域与逸散氯气的阳极中间相分开。

作为本发明另一具体目的，来自电解质的氯气升入电极侧和电解槽封闭内壁的空间中。最好冷却电解槽结构的壁以加强蒸发出来的熔池组份凝固在此内壁上，从而防止金属构件被氯气侵蚀。

5 本发明另一目的是将歧化反应

($3\text{Ti}^{2+} = 2\text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^0$) 减至最小及得益于其效果的方法。

本发明所述的低钛浓度的电解质有利于建立和维持平衡。

在作业条件下的电解质环流运动将聚集于阴极中间相附近的元素钛带到液体钛中。

10 相反，一些被带到阳极中间相附近的钛离子被氧化成四氯化物，这对消除因阳极效应而构成的电流密度限制是非常有效的。

此外，存在于 TiCl₄ 供入点附近的元素 Ti 与 TiCl₄ 反应结果生成低价钛离子。

15 本发明的另一目的是一种方法，按该法，由于所述的溶于电解质中的元素 Ca 的浓度，使所有这些反应的绝对量减至最少，所述 Ca 非常有效地反应并维持稳态的作业条件。

本发明另一目的是一种方法，该法以与美国专利 (US 5,015,342) 中所述内容相似的方式，通过利用与单独电源负极端相连的，或经电流控制装置与设备电源相连的，供应该化合物的电子导电装置来促进 TiCl₄ 的预还原。

20 为保证 TiCl₄ 以高的钛生产率被电解质完全容纳，提出了这种运行模式，但不总是需要该模式的。

本发明的另一目的是监测电解质温度并给出不受设备电流干扰的读数的方法。

测温头常规地插在载有被供入的钛原料的位于阳极体中的管内。

25 在代表电解电流所产生的电阻热的部位处的温度及该温度的读数是精确的。

与对阳极外侧的作用不同，冷却构件壁的冷却效果产生了妨碍测温的固体电解质壳。

30 本发明另一目的是一种控制电解质温度，以便以最佳深度的阴极液体金属池维持稳态的作业条件的方法。

本发明另一目的是保持稳态地生产电解钛的方法。

按本发明所述的作业条件， $TiCl_4$ 是气体，但在外界温度下，它是很便于用计量泵控制的液体。由于进入工作中的阳极内的通道， $TiCl_4$ 被蒸发，进而在通过供料管时被加热。

5 在所述条件下，电解质容纳 $TiCl_4$ 的速度很快，而且其效率是几乎不变的。

本发明的这组运行条件使得对 $TiCl_4$ 的供料速度的控制非常便于调节，以便与供往该设备的直流电成比例。

本发明的另一目的是用石墨作熔融氟化物中不溶阳极材料的方法。

10 如本发明所述，选择 $TiCl_4$ 作原料使碳电极具有不可溶的性能，因而将产生氟—氯—碳化合物的趋势减至最小，这些化合物在运行温度下总是不稳定的，这种温度在用于将这些化合物送入煅烧炉热分解的范围内。

本发明的另一目的是阳极的几何构型，尤其是其埋入电解质中部分的几何构型。

15 我们已发现，为在整个电解质中保持均匀电流分布，阳极最好为倒锥形。存有放射状的槽还可加强阳极气泡的散逸。

本发明的另一目的涉及收取所产生的金属的方法。

较简单的方法在于：按此法，被冷却的坩埚内的液态金属池逐渐凝固，然后随着电解进程成为沿高度生长的锭。

20 本发明设备中的阳极是不可溶的，因此在生产金属的过程中不改变其长度，因而，为保持所有的电化学参数不变，设置提升阳极的装置。

当生长的锭已充满坩埚时，达到了提升的顶点；在该点，中断电解，以便收取所产生的锭，然后重新启动以继续此工艺。

一种收取所产生的金属的更为复杂的方法，与用于金属连铸的方法相近似，按该方法经无底的坩埚使生长中的锭逐渐移动。

25 为保持恒定的电解作业参数，在本发明的设备中，水平面控制体系使不可溶的阳极在为遵照锭的生长和向下运动所需的间隔中上升和下降。

授予 Mark G. Benz 的美国专利 (US 5,160,532) 述及一种收取仍为液态的，所产生的金属的方法，该法涉及一种用感应熔化控制的冷浇口孔。

30 用冷浇口导孔控制系统作排放所产生的液体 Ti 的优选构型来改造电解槽是本发明的又一目的。

这是一种必须与阳极水平面控制相同步的间断作业，但对于大阴极面积的电解槽而言，它基本上是连续的。

本发明另一目的是用所述设备直接生产钛合金。

合金元素与供来的 TiCl_4 一起被引入电解质，以便利用其溶解能力，而且它们是作为金属，母合金和化合物经固体供料口加入的。

所产生的合金的所需的化学成分是该合金金属电化学特性的函数，因此为达到所生产的合金的目标规范，设定了供入时间及数量。

本发明的另一目的是与传统熔炼技术相比，所产生的合金有高度的均匀性。这是因为与锭熔炼中的传输相比，金属传输速度很低。即，电流通过时与液体金属池的电磁搅拌相关连，产生了非常均匀的金属合金。

本发明的另一目的是直接生产大表面积金属板，即可节省将园柱状的锭转变成方坯和扁坯，然后再转变成板的冶金作业费用，而轧制合金是很困难的。

本发明又一目的是直接生产金属坯来代替长的金属和合金产物的冶金变形，这节约了昂贵的冶金作业及在加工大的园柱形锭所产生的金属废料。

4) 附图简述

借助于下面的作业实施例及参见附图描述本发明的工艺和设备：

图 1 是实施本发明工艺的设备的局剖正视图；

图 2 是实施实施例 1 中方案的工艺的设备的局剖正视图；

图 3 是设备的局剖正视图，此设备用于实施符合实施例 2 的方案工艺。

图 4 是坩埚的垂直剖面图，该坩埚用于实施符合实施例 3 的方案工艺；

图 5 是坩埚的横剖面图，该坩埚用于实施符合实施例 4 的方案工艺；

图 6 是沿图 5 中的 IV-IV 线截取的剖面图；

图 7 是设备的垂直剖面图，该设备用于实施符合实施例 5 的方案工艺；

图 8 是设备的阳极—阴极区的垂直剖面图，该设备用于实施符合实施例 6 的方案工艺；

图 9 是钛类物料浓度随温度变化的平衡图；

图 10 是在动态稳定态条件下阴极中间相的微观模型的示意图。

30 定义

1) 阴极中间相是一种三维的介质（不是二维的界面），即一种其内发生电极半反应的区域，它位于电子导电的阴极和离子导电的电解质之间。在阴极中间相的厚度范围内，有着陡峭的离子和原子浓度的梯度，以及所述物理-化学变量的陡峭梯度。比如，导电率由大量金属电极中的 $10000 \text{ 欧姆}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的电子模式变为大量电解质中的 $1 \text{ 欧姆}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的离子模式。在该中间相内，能量密度值很高，即是一种固体，液体和气体的观念都不适用的数值。

为了详细理解，可见参考文献 1，163 页。

2) 全部阴极和阳极过程均由直流电源驱动（它是外加于电解槽上的，但也部分地加于该电化学系统上），该电源在电子导电的阴极和电子导电的阳极间施加了一个电场（电子势能差）。

3) 在通常的 Ti 电解槽的场合下，Ti 化合物和 K 化合物间的分解势很小，即，可表述为 Ti 还原过程在热力学上仅比 K 的还原过程稍显惰性。

4) Ti^+ 的离子直径为约 $1.92 \text{ \AA}$ ；这可表述为：还原成 Ti^0 的过程在动力学上不比还原成 K^0 的过程优先。

5) 电解质中的离子电流载体几乎全由

K^+ : $t_+ = 0.99$ 承担

5) 本发明的基础

本发明的工艺提供了将多价的钛物料还原成金属钛的条件。

所附的示意图（图 10）概括了在按 M.V.Ginatta, Ph. D.thesis, Colorado School of Mines（参考文献 1）推荐的电沉积模式电解生产液体 Ti 时的微观机理，据信该机理发生于阴极中间相厚度中。

本发明说明书中所用的术语的意义被报导于 Section n-4 中。

这种微观机理代表一种真实的动态稳定态的作业条件，按该条件同时发生化学反应和电化学反应，但发生在不同的部位，所述反应是由电化学势的梯度驱动的，即被外加电场诱发的局部化学势所驱动。

为便于说明本发明的工艺，该说明将由电解槽的起动作业开始，然后向稳态的条件进行，而且假定阴极中间相是多层的。

该体系包括由 CaF_2 , KF , KCl 和元素 K, Ca 构成的电解质，作为阴极的液体 Ti 金属池及 TiCl_4 喷射装置。

由整流器供应的低压，低阴极电流密度的直流电使 K^0 在液体金属池阴极上还原，在此阴极中 K 的溶解度极为有限，而同时 Cl_2 在非消耗的阳极处逸出。

随着电解进程， Q 层中的 K^0 浓度（比 B 层中的 K^0 的浓度低）有所上升。起动时，认为 R 和 S 层尚不存在。

5 这种运行模式在 Q 和 B 间产生了化学势差，它驱使 K^0 离开 Q 而进入 B 。

K^0 进入 B ，于此它与开始喷入的 $TiCl_4$ 反应而生成 K_3TiF_6 ，这是一种 Ti^{3+} 和稳定氯化物 KCl 的配合物。

就库伦相互作用而言，三价的，小的 Ti^{3+} 离子可以很小的离子间相互距离与 $6F^-$ 结合，从而产生很大的结合能。

10 由于 Ti^{3+} 失去了其总数为 22 的电子中的 3 个电子，使不带电荷的核呈正电性，其余的 19 个电子不得不分摊相同的总的正电荷，因而很紧密地聚集在核上，所以 Ti^{3+} 是个小离子。

实际上， Ti^0 原子的直径为 $2.93A^0$ ，而 Ti^{3+} 的离子直径为 $1.52A^0$ ，二者的体积比为 1/7。

15 因此在低电流密度（即 $< 1. A/cm^2$ ）下，该阴极系统仅由 B 层，在其中形成了 K_3TiF_6 和 K^0 在其中被还原的 Q 层构成。

通过提高电压，从而提高电流密度，随之生成更多的 K^0 ，于是形成了 R 层，而且由于形成 $TiF_6(3-)$ 和 $3K^+$ （它们形成 S 层）使 K_3TiF_6 变得不稳定。

20 配合物 $TiF_6(3-)$ 因其总电荷为非常负电性，所以不能进入 R 层，很少进入 Q 层。

来自 R 层的 K^0 趋向 S 层中的配合物 $TiF_6(3-)$ ，从而利用 F^- 将 1 个电子转移给 Ti^{3+} ，它扩大成 Ti^{++} （离子直径为 $1.88A^0$ ，即体积增大 1 倍），因而释放该 F^- 。

25 该反应产生了具有平均尺寸的双电荷的离子 Ti^{++} ，它不被 F^- 配合，并且与其它阴离子极为相同的方式被离子电场趋向阴极。

因此与 K^+ 一起进入 R 的 Ti^{++} 遇到了来自 Q 的，具有较高化学势的 K^0 ，从而 K^0 将 Ti^{++} 还原成 Ti^+ 。实际上， R 中的 K 的化学势大于其在 S 中的化学势，但不足以产生 Ti^0 。

30 现在， Ti^+ 是带单电荷的电子，其尺寸与 K^+ 相似；它受离子电场的驱动与 K^+ 一起进入 Q ，然后被得自 Q 中的电子共还原成 Ti^0 和 K^0 。

Ti^0 并入液体 Ti 熔池中，而 K^0 因其在 Ti 中的溶解度很低，积累在 Ti 熔池的顶部。

因此，在介质电流密度下（即 $> 1. A/cm^2$ ），建立起 S 和 R 层，在 S 层中， K_3TiF_6 被分解并形成 Ti^{++} ，在 R 层中 T^{++} ，又被 K^0 还原成 Ti^+ 。

5 周期的伏安分析部分地确定上述起动条件的微观机理；实际上，由于从阳极到阴极的 0.1V/秒电位，于是有一系列可假设代表一系列发生局部还原/氧化反应阶段的峰值。

但周期伏安分析的结果只给出了有限的信息，因为它们是不稳态的瞬时条件下的测量值。

10 此外，这种局部反应中的一些阶段具有极快的动力学，因而这些阴极系统的交变电流密度值很高。

通过进一步提高电源电压，由于向 Q 层供以更多的电子的效果（高电流密度的效果），我们提高了 Ti 熔池和 Q/R 层界面间的电位层，从而还原了更多的 K^+ 和 Ti^+ ，最终结果是产生了更多的 K^0 和 Ti 金属。

15 Q 中的 K^0 的化学势变得比 R 中的 K^0 的化学势高得多，因而在 S 层，由于较多的 K^0 被驱出 R 而进入 S 的作用，结果与更多的 $TiF_6(3-)$ 反应和还原更多的 Ti^{++} ；它又进入 R 被更多进入的 K^0 还原成 Ti^+ 。

还有，Q、R 和 S 层的物理厚度，随着施加更大的电流密度值，与 R 和 Q 中的 K^0 的化学势一同增加。

20 为便于说明本发明的目的，继续采用这种多层的假设，电源施加较高的阴极电位差，从而提高了阴极电流密度，因而产生了不断增加的阴极中间相的厚度，而同时建立起一系列具良好特性的层，在每个层中，发生多步还原反应的规定阶段。

直流整流器所施加的能量动态地保持阴极中间相的多层结构。

25 在构成阴极中间相的每一层中，有被涉及的各物料的不同值的电势。这种动态的稳定方式，使多价离子在明确界定的不同层中，每次被一个电子分步地还原。有一些分散的不连续的点，这是本电化学体系的主要特征。

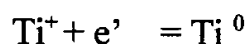
对于稳态方式的作业条件而言，我们可归纳为：这些反应按下述微观机理是同时发生的：

30 在 B 中： $TiCl_4 + K^0 + 6KF = K_3TiF_6$ ，二者均为稳定的产物；

在 S 中: $K_3TiF_6 + K^0 = 4KF + TiF_2$ 二者均为不稳定的离子化产物;

在 R 中, $K^0 + Ti^{++} + 2F^- = K^+ + 2F^- + Ti^+$

在 Q 中: $3K^+ + 3e^- = 3K^0$ 及



- 5 现在, 通过细致考虑这种被推荐的微观机理, 我们可能知晓通过 K^0 (原子) 的双极性机制传递电子的可能性, 即, K^0 (原子) 和邻近的 K^+ (离子) 间交换电子, 从而不通过物理传质传递电荷的可能性。

这种思考可以解释为何在这种电解槽中, 即使在高值的电流密度下, 没有可测得到的阴极过电压。

- 10 由于与采用双极电极的电解金属精炼工艺有某些相似之处, 我们可进一步进行研究和思考, 在稳态的作业条件下, 可以不需要其它 K^0 的最后的还原, 因为其从 Q-S 的化学势梯度是由电子传递和 Ti^+ 的逆流迁移维持的。

对这种类型的电解槽中 K^0/K^+ 结合作用的重要性的理解还可解释:

为何所产生的 Ti 中的 K 含量低于平衡数值;

- 15 为何电流效率随电流密度的提高而提高;

为何在停止供电后, 反电势仍保留数秒, 产生特定形状的去极化曲线, 即, 首先, 认为 Q 层可象放电电池的负极那样工作, 将 K^0 消耗于 $K^0 = K^+ + e^-$; 然后, Q 中 K^0 的化学势因此而产生下降, 驱使 K^0 从 R 和 S 中进入 Q, 即使中间相象燃料电解槽那样工作, 直至 B 中有 K^0 为止。

- 20 但, 此电解的起动机理的确不是该去极化现象的颠倒。

在固体阴极上, 这种微观机理只能代表刚开始时的状态, 因不久之后, 在金属表面上生成断续的结晶, 它破坏了电流密度的均匀度。这种微观机理仅出现在生长中的枝状晶的端部, 而起始阴极表面处的根部再无任何电化作业。

本发明中所述的某些实施方案是以建立上述电解的微观机理为基础的。

- 25 但本发明中的其它实施方案以以下的考虑为基础。

如 US 5,015,342 所述的大规模的氯化物工艺的运行已表明: 包含在该复合电极 (TA) 含有双极的钛阳极 (TEB) 中的阳极电解液不含 Ti 离子类的物料 (它总是白色的纯氯化钠)。存在于 TEB 前测的元素钠使经 TEB 透出的低价钛离子作为 Ti 结晶完全析出。这可由稳态作业方式下析出的氯气阳极气体中缺少 $TiCl_4$ 所证实。

只有在 Ti 晶体大量堆积在 TA 底处时才能检测到 TiCl_4 ，这是因为 TEB 工作不正常。Ti 结晶的积累包住了石墨阳极，然后开始被新生的氯气氯化。

80 年代所作的热力学平衡分析证明，在存有碱金属和碱土金属时，由于在
5 电解质中低 Ti 氯化物的近乎零的平衡浓度， TiCl_4 于 1100°K 还原成 Ti。

上述氯化物工艺问题的后续解决方案是要持续去除在 TA 中产生的 Ti 结晶，但这涉及精致复杂的工程设备的设计（注意，这主题未获专利）。

但进一步的热力学平衡分析表明，就氯化物和氟化物而言，由于低价 Ti 离子的接近零的浓度（图 9），上述作业条件在最高达 2200°K 时仍存在，因而
10 在此温度下全部的 Ti 以液态存在。

这就是为何本发明所述的电解工艺产生液态的 Ti，而且无需隔板的原因。进一步的
热力学分析展示了对本发明所述工艺的有益作用，该作用是因存在于电解质中的一价碱金属和二价碱土金属的联合作用，如 $\text{Ca}^+ + \text{K}^0$, $\text{Ca}^0 + \text{Na}^0$ ，或或如 $\text{Ca}^0 + \text{Mg}^0$ 任何其它的组合的作用而获得的。

15 不使稳定的金属配合物得以形成的这些作业条件导致了交变电流密度值的进一步提高，因此使得工艺电流密度得以提高。

在高温下作业更为有利，因为在 2100°K 时碱金属和碱土金属氟化物，与钛的氟化物的分解势差远小于 1100°K 时的分解势差。

实际上，钛的氟化物的负温度系数 0.63 远小于碱金属和碱土金属氟化物的
20 该值（1.06）；这表明，随着温度上升，KF 的分解势比 TiF_2 的分解势下降得更快。

最后，这些物料最佳共沉积的浓度由活度系数计算确定。

在上述温度间隔中的， 1943°K 的 Ti 熔点使该作业得以采用液体阴极，利用上述全部电化学的和操作上的益处进行。

25 从该微观机理和热力学分析结果可知，需要在工程上作出努力以发明可在上述条件范围内运行的电解槽。

也就是说，本发明的目的之一是电解槽，它能利用熔盐电解质的很快的动力学和很高的交变电流密度，该电解槽最好以能产生液态金属的高电流密度的形式运行。

30 在电解质中存在次要的组份，即氯化物添加剂提高了电解质的离子导电率；

因此，对于恒定的焦耳热形成率而言，可采用比纯 CaF_2 中所用的电解质更厚的电解质，即对于施以相同的电压而言，在阳极和阴极间可有更大的距离。

这种运行模式对于限制 Cl_2 与溶于电解质中的 Ca^0 重新结合的反向反应是有益的。

5 6) 对本发明的详细描述

本发明工艺方面的目的包括在大量的电解质中及在阳极和阴极中间相内同时分别发生化学反应和电化学反应。

为有助于说明本发明，借助下列作业实施例的实施方案详细描述本发明的方法和设备。

10 实施例 1

在下列实施例中所述的设备可将钛和钛合金从其化合物，尤其是其氟化物、氯化物、溴化物和碘化物中，通过对温度保持得高于钛及其合金的熔点的熔盐电解质进行电解而电沉积出来。

图 1 的正视图中的设备在图 2 中得到半示意性的说明，该设备包括最好由
15 铜圆柱体构成的阴极 1，其下端 2 被封闭，以便钛锭 3 结晶。

铜圆柱体的内径比如是 165 mm，其高度为 400mm，壁厚为 12mm。

阴极一坩埚 1，被罩在容器 4 中，其下端封闭，而且其尺寸比铜坩埚尺寸大，以便限定一种空间 5，该空间构成了使冷却水循环的水套。

温度为约 15°C 的水或其它冷却流体经水入口 6 供入水套，然后经出口 7，
20 以约 30°C 温度，3m/秒的速度排出。

标号 8 所标的是阳极，它是一个与坩埚共轴而同心的石墨圆柱状电极，其直径为 80-120mm。此阳极的尾部最好为倒锥形，以便在电解质中更好地分解电流，它具有放射状的槽，以便增强氯气的析出。

25 阳极借助镀镍的铜夹 10 与水冷的导杆 9 相连。标号 11 和 12 分别标出冷却水的入口和出口。导杆 9 与电源 13 的正极端相连。

阴极坩埚与不锈钢外罩 14 相连并与之气密地密封，以免将氧从大气中移入锭中，所述外罩限定了一个内室 15。外罩设有一带窥视孔 17 的盖 16，而导杆 9 借助真空密封垫 18 插入盖中。然而不用封闭外罩，利用凝固的电解质的壳所
30 提供的保护也能在工厂中实施该工艺。

可通过入口 19 将保护性的氩气氛引入内室 15 中，然后经出口 20 排出。

与阴极坩埚壁有电接触的外罩 14 与电源 13 的负极端相连，以便同轴供电。

该设备设有供料器—输送器 21，它与外罩为一整体，以便在可控的气氛条件下引入固态电解质和合金元素。盛在坩埚中的熔盐电解质被标为 22。

- 5 电解质 最好由 CaF_2 (99.9%纯度) 和 Ca (纯度 99%) 组成，其颗粒尺寸为 3-6mm，以便正常地起动程序，而且借通过电极的电流的焦耳效应散发的能量将电解质保持在约 1750°C 的液态下。 Ca/CaF_2 电解质的重量比，如为 1:10；此外，为优化阳极和阴极的反应可往电解质中加其它的盐。

- 10 为生产高纯度的金属，对于提出纯 CaF_2 而言，电解质的 ESR 熔化呈较好的程序。为仅使 CaF_2 (熔点: 1420°C) 熔化，及消除因其造成的污染，在带有钛电极的水冷 Mo-Ti-Zr 合金坩埚中，以低于 Ti 熔点的温度进行此熔化。

加入坩埚中的盐的数量要使电解质的高度为约 25—75mm，而且考虑到 CaF_2 在 $1900\text{—}1650^\circ\text{C}$ 时的比电阻为 0.20-0.25 欧姆厘米，从而确定石墨电极 8 埋入熔盐中的程度。

- 15 通过供以可在 3000—15000 安培之间调节的直流电，在阳极和阴极之间加上，比如 5—40V 的电位差。

在开始时，及无论何时需加交流电，以便在熔融电解质中达到所需的温度。

- 20 该工艺可用组合的加热系统，通过提供辅助热源（如等离子炬、感应加热、电阻加热等）供应部分将盐熔池保持在 $1700\text{—}1900^\circ\text{C}$ 的较佳温度下所需的能量来实施此工艺。

含有欲被提出的金属的化合物（如， TiCl_4 , TiF_3 , TiBr_4 , TiI_4 , TiC ，在生产 Ti 场合下）在液态和固态下用供料器 21 供入。可以液态和气体供入的 TiCl_4 和其它化合物最好经管子 23 供入电解质中。

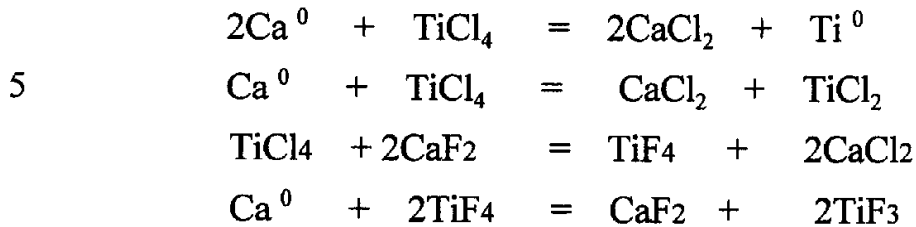
- 25 所加的合金材料的数量要考虑其在该工艺条件下的局部平衡热力学数值而定，比如，在本发明的该实施方案中，为生产 ASTM Gr 5 钛合金，可供入 AlCl_3 和 VCl_4 （若使用粗制的 TiCl_4 ，它可以是 VOCl_3 ）。

在该实施方案中，形成可溶于 TiCl_4 中的氯化物的合金元素与 TiCl_4 混合，然后一起经管子 23 供入电解质中。

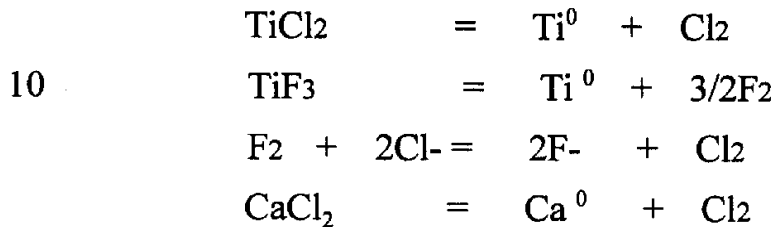
- 30 以固态供入的合金元素的供料周期，根据该合金元素在此作业条件下于电解质中的溶解度，为 10—30 分钟，而且最好用供料器 21 供入。

电解所产生的气态产物，如 Cl_2 , F_2 , Br_2 , I_2 , CO/CO_2 最好通过阳极 8 中的同轴管 24 除去。

在电解质内认为发生了下列反应：



并在电极处发生：



上述反应仅概括了发生在电解槽中的化学和电化学反应机理和所得产物的最终结果。相信为生产金属合金，类似的反应也涉及本发明该实施方案中的这些合金元素及化合物。

由其氯化物释放出来的金属钙在电解质中扩散，因而它可用于四氯化钛的还原。可供选择的是，可用氯化钙代替金属钙加于电解质中。

在此电解质温度下所得的钛通过形成液态金属熔池 25 收集到阴极中，然后可使其在阴极中凝固。

20 渣层 26 保护铜坩埚不受氟离子的腐蚀性侵蚀，渣层 26 是与冷却壁接触而凝固的。渣层保持约 1—3 mm 的厚度。

在该工艺过程中，在稳定状态的条件下，在坩埚内形成的金属锭 3 沿高度垂直生长。

25 本发明的设备设有工艺控制系统，它借助于阳极控制系统 27 调整阴极-电解质-阳极组件的垂直运动，以保证稳定的生产金属的条件。

电解生产的控制最好借助保证阳极连续上升的电源调节器实现，以便保持恒定的供电条件。

在该工艺过程中，控制系统调节阳极电解质中的埋入深度，然后使金属熔池上升，以便将电流恒定地保持于该定值。

30 可将这种作业模式概括如下：

$$L = \frac{V_e S_a}{I r_e}$$

5 L = 阳极表面和阴极表面间的距离

V_e = 经过电解质的电压降;

S_a = 阳极表面积;

I = 供给的电流

r_e = 电解质的比电阻。

10 仅作为无限制性含义的例子, 所用的阴极电源密度值为 1 A/cm^2 - 60 A/cm^2 , 而最好在 (10 — 50 A/cm^2 之间)。

用于本发明设备的电流密度值比生产铝时所用的该值高, 因为, 比如在还原钛的场合下, 金属烟雾的现象不重要。实际上, 液态金属和电解质间的密度差, 在其各自的电解操作条件下, 对铝而言仅为 0.25 g/cm^3 , 对钛仅为 1.80

15 g/cm^3 。

这也是为何在本发明的该实施方案中, 我们可在大量的电解中用钙还原钛离子, 然后将液滴聚入液态阴极中的原因。

尤其是, 阴极中间相对钛离子而言是高还原性环境, 钛离子被电子或借助于钙的还原氧化机制而被直接还原。实际上, 在该电解的作业条件下, 钙和钛
20 一起共沉积在液体阴极的表面上, 但因在钛中的溶解很小, 所以钙又返回到电解质中。

此外, 工艺电流的通过产生了液态金属熔池的强烈搅动, 这进一步加强了在阴极中间相处的传质过程。

在阳极处的电解气体逸出也进一步促进了传质速度, 这就可以采用高的电
25 流密度。

由于 CaF_2 有很低的电子导电性和很高的离子导电性, 所以经过电解质的电荷传递机制全然是离子性的。

为更好地说明传质的物理意义, 强调本发明的工艺目的是将金属从其溶于电解质中的化合物里电沉积出来是很重要的。

30 在所有的冶金工艺中, 这种工艺是最易理解的, 因为它从这样一种原料,

即其中含有氧化离子态的金属的化合物开始，而且仅在一台设备中产生出还原的，纯元素态的金属。

因此传质全然是借助离子电流而发生的，该电流在阳极和液体阴极间通过，以使用这种能量获取溶于电解质中的化合物的分解势及分别释放出金属和阳极气体，由于阳极在此电解条件下是不溶的，所以它的几何形状保持不变。

这种电沉积工艺与单电极精炼工艺相比，在操作上发复杂得多，在能量上也更为强化，按单电极法，阳极用欲被提纯的含杂质的金属，即已知于其元素还原形态的金属制成。

进一步简化和加速传质的工艺是电渣熔炼，按此工艺通过上电极，即阳极的熔化，将金属的提纯减至最小程度，因为由于通过了电流使渣所达到的温度高于构成上电极的金属的熔点。在此情况下，借助于液滴状的金属经渣下落，传质几乎全然是元素性的，而且用此电解精炼工艺，离子传质的作用被减至最小程度。

相反，在本发明的设备中，正电极，即阳极不仅是在电解质中不可溶的，而且有很高的熔点，这是在作业条件下达不到的温度，因此只能出现离子电化学传质，以使金属从电解质中电沉积出来。

实施例 2

下面实施例中所述的设备，在阴极一坩埚的几何形状方面与实施例 1 中的坩埚不同，构成这种形状为的是获得与用金属连铸法所得的相似的，长的坯和锭。

主要工艺参数是相似的，而且在图 3 中，用同样的标号标识相同或相似的部件。

阴极由矩形的水冷铜模 1 构成，其下端用可回缩的基板 28 封闭。其上设有水的入口 29 和出口 30，该模可使钛锭 3 被抽出。

基板 28 与电源 13 的负极端电连接，并经入口 29 和出口 30 将其水冷。

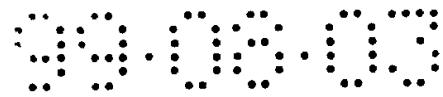
模的尺寸，比如，如下：

截面积：200cm³

边与边之比：2-4

高度：1.5x 最长内边。

阳极 8 为矩形，而且阳极和锭的截面积之比为 0.3—0.7。



阳极用石墨制成，其埋入部分用耐火材料覆盖。

随着电解的进程，在稳定态的条件下，模中形成的金属量也增加。由于模是固定的，所以应使基板在驱动装置的作用下向下移动，从而以与金属还原速度同步的速度抽出金属锭。

- 5 随着钛锭 3 的生长，基板 28 向下运动受电子系统的控制，该系统将铜圆柱体中的液体阴极其表面和金属液体 25 的垂直位置保持不变。按此法，也将阳极 8 的垂直位置保持不变，从而保证不变的电解质厚度。

10 由于可回缩的基板，该设备可获得长度超过 3 的锭。拉出的锭已凝固，但仍处于高温状态下，因此在具反应性的金属的场合下（如钛及钛合金），最好用下外罩 14b 防止外面大气侵入。

含有欲被生产的金属的化合物最好经阳极 8 中的通道 24 供入，在此通道中插入管 8b，最好是化学惰性的和不导电的管，以便将 $TiCl_4$ 于其中被还原的区域从其中逸出阳极气体的阳极中间相分离开来。

- 15 内管 8b 的几何形状要使其能在通道 24 内滑动从而能回缩，以便不干扰起动作操作，及能在电解质熔化时下滑至设定位置。

气态副产物最好经出口 20 排出。

供料器 21 最好用于添加电解质组份中的固体金属化合物，当生产合金锭时，用于供应合金元素和化合物。

- 20 这个例子涉及了利用可回缩基板系统的设备，但用带有其全部辅助设备及固定基板的模也能得到相同的结果。两种系统的组合也是可能的。

述于此例中的设备可得到具有优良表面光洁度的锭，该锭可不经任何进一步的冶金作业送往轧制厂。

实施例 3

- 25 以下实施中所述的设备在阴极坩埚的构型方面与实施例 1 中的坩埚不同，该坩埚能使所产生的液态金属被抽出。

如图 4 中所描绘的那样，该设备包括阴极坩埚 1，它最好由铜园柱体构成，其底部被冷槽 41 封闭，其上设有放射状扇形坩埚 44 和冷的浇口导孔 47，以便引出液态金属流 40。

- 30 金属液池 25 的容积由经过水入口 42 和出口 43 的冷却强度控制，由感应线圈 45 和电源 46 提供于扇形坩埚 44 的热达到平衡。

为操纵此电解工艺使金属及其合金在阴极还原，将冷槽 41 与电源 13 的负极端电连接。

为借助电驱动组件 27 调整电解质一阳极的垂直运动，积在池 25 中的液体金属的排放最好是不连续的，并最好，如实施例 1 所述设有工艺控制系统。

5 为使液体金属得以排放，使供冷的浇口导孔 47 的感应线圈的电感逐渐增加，以便获得流入下容器 48 中的熔融金属流，容器 48 用冷槽 41 气密地密封，从而保持在受控的气氛下，以便保证所生成的金属的纯度。

液体金属的排放最好是连续的，对于阴极表面大的设备而言尤为如此。

实施例 4

10 以下实施例中所述的设备与实施例 2 中的设备在这些方面有所不同：阴极一坩埚几何构形的设计能产生平而薄的坯料，而同时主要工艺参数及功能特点是相似的。

图 5 的剖面图中所示的阴极一模 1，由两块水冷铜板 31 和 32 构成，其宽度为 600—1300mm，并用横的水冷铜隔板 33 和 34 连接起来，其厚度为
15 100—15mm。这些尺寸不构成对本发明应用性的限制，而仅作为例子给出。

用于容纳液态金属的组件的密封性能由在水冷铜件连接处凝固的电解质层保证。

插入多根石墨阳极 35，它们沿阴极坩埚的长边排成一线。

20 以这样的方式设置多个金属化合物供料器 36：使它们中每一个的下端埋在阳极 35 间的电解质中。

与实施例 2 的设备相似，如图 6 所示，该坩埚设有可回缩的水冷基板 37，这使得所产生的金属坯从模底逐渐抽出至适于冶金轧制工序的长度。

用电子仪器调整电流量和电解质厚度，以便使用控制设备优化温度的平衡。

实施例 5

25 下面实施例中所述的设备在阴极一坩埚的几何构形方面与实施例 1 和 2 中的坩埚不同，该构形能得到宽的平板、坯和锭，而主要工艺参数和功能性特点是相似的。

如于图 7 中所示，阴极由矩形的水冷铜模 1 构成，其下端用水冷铜板 2 封闭。

30 铜模的内尺寸比如是宽 1000 mm，长 2000 mm。其高度在 500—1000mm

之间，从而可生产，比如，厚 250mm 的钛平板。

按本发明的该实施方案，其结构包括模 1，封闭容器 4，外罩 14，数个阳极 8 及阳极驱动组件 27，在电解作业期间，它们都位于基板 2 上。

在一较佳实施方案中，在工艺结束时，抬起这种结构组件以获取钛板 3，
5 并且与电源正极 13 相连的导杆是可弯曲的。

阳极的几何构形与用于生产氯的电解槽中的那类阳极相似，而且它最好有多条排放阳极气体的通道。

在各阳极之间，而最好在阳极本体内有导管 24，欲被筛出的金属的化合物经其供入。

10 在电解过程中，为保持恒定的电解质厚度，及使钛板生长，阳极驱动装置 27 可调节阳极的垂直位置。比如，200KA 的电流每天将生产 1.8 吨钛板。

借助真空密封垫 18 和模 1 下端处的槽内的垫片控制内室 15 中的气氛。

实施例 6

15 以下实施例中所述的设备，在阴极坩埚和阳极的几何构形方面与实施例 4 和 5 中的构形不同，该构形可得到小坯，而主要工艺参数及功能性特点是相似的。

如图 8 中所示，阴极一坩埚由一系列水冷铜隔板 32 组成，它们用横的水冷铜隔板 33 连接，这就形成了数个矩形的拉长的，支靠在水冷铜板 37 上的模。

20 隔板 32 的高度，隔板 33 的宽度被设计成便于生产比如 140 x 140mm 的坯料，其长度大于 3 m。

其它的，与前述实施例 5 的差别是每行阳极有独立的高度控制机构，从而保证金属在所有的区段均匀地还原。

25 由于这是一个生产金属合金坯料的较佳实施方案，而该坯料又是用于制造长产品的，所以合金材料的添加，如于先前各实施例中所指出的那样，液-气态的物料经管 24 加入，固态的经供料器 36, 21 加入。

实施例 7

下面实施例中所述的设备在电解质的组成上与实施例 1—6 不同，它利用了一价碱金属和二价碱土金属联合存在时的有益效果。

这些设备及主要工艺参数是相似的，而且应用于 1—8 图中。

30 一种可能的电解质成份最好由 CaF_2 和如 9%KF，适量的 CaCl_2 和 KCl，及 Ca^0

和 K^0 这取决于 $TiCl_4$ 相对于总电流的供入速度；比如 3% Ca^0 和 3% K^0 构成。

此实施例中所所述的电解质成份有较低的电阻率，这使得液池较厚的电解槽能以较高的电流密度运行，同时将该系统保持于合乎要求的温度下。

- 5 由于这种运行模式，以很高的电解槽生产率得到了近 100% 的 $TiCl_4$ 还原反应产率。在间断地喷入 $TiCl_4$ 的情况下， KCl 和 $CaCl_2$ 使 Cl_2 阳极气体得以连续逸出。

说明书附图

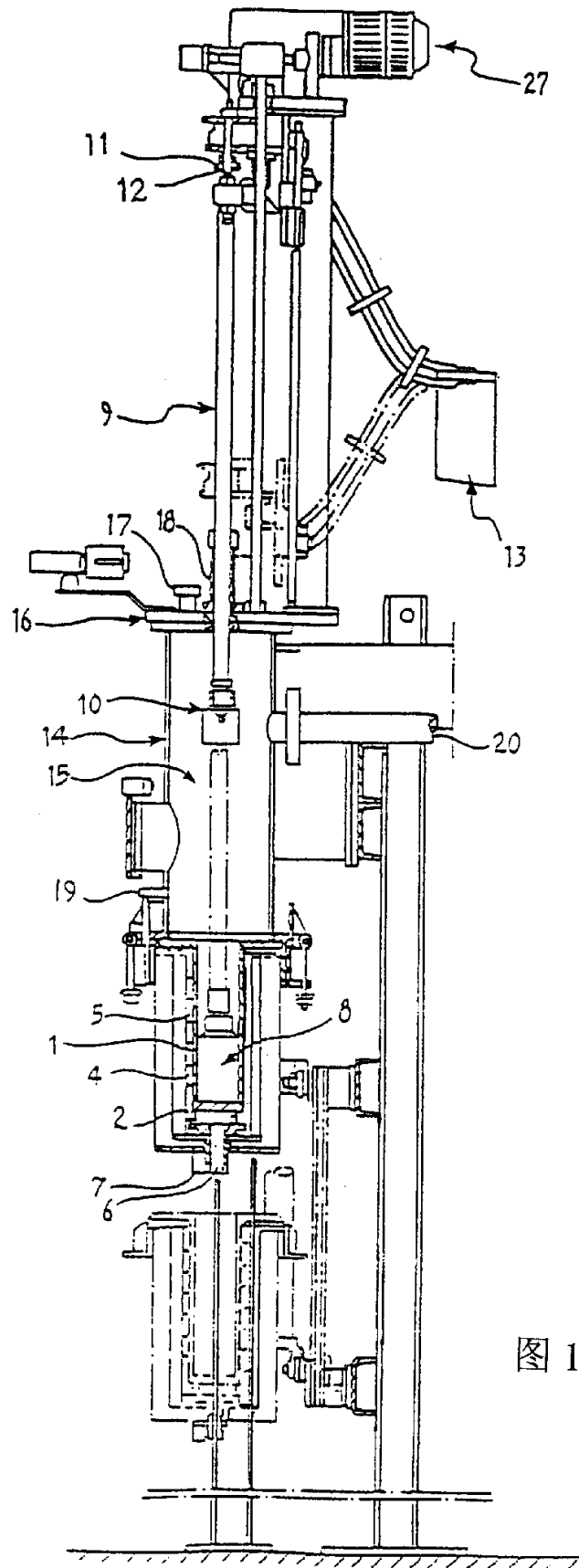


图 1

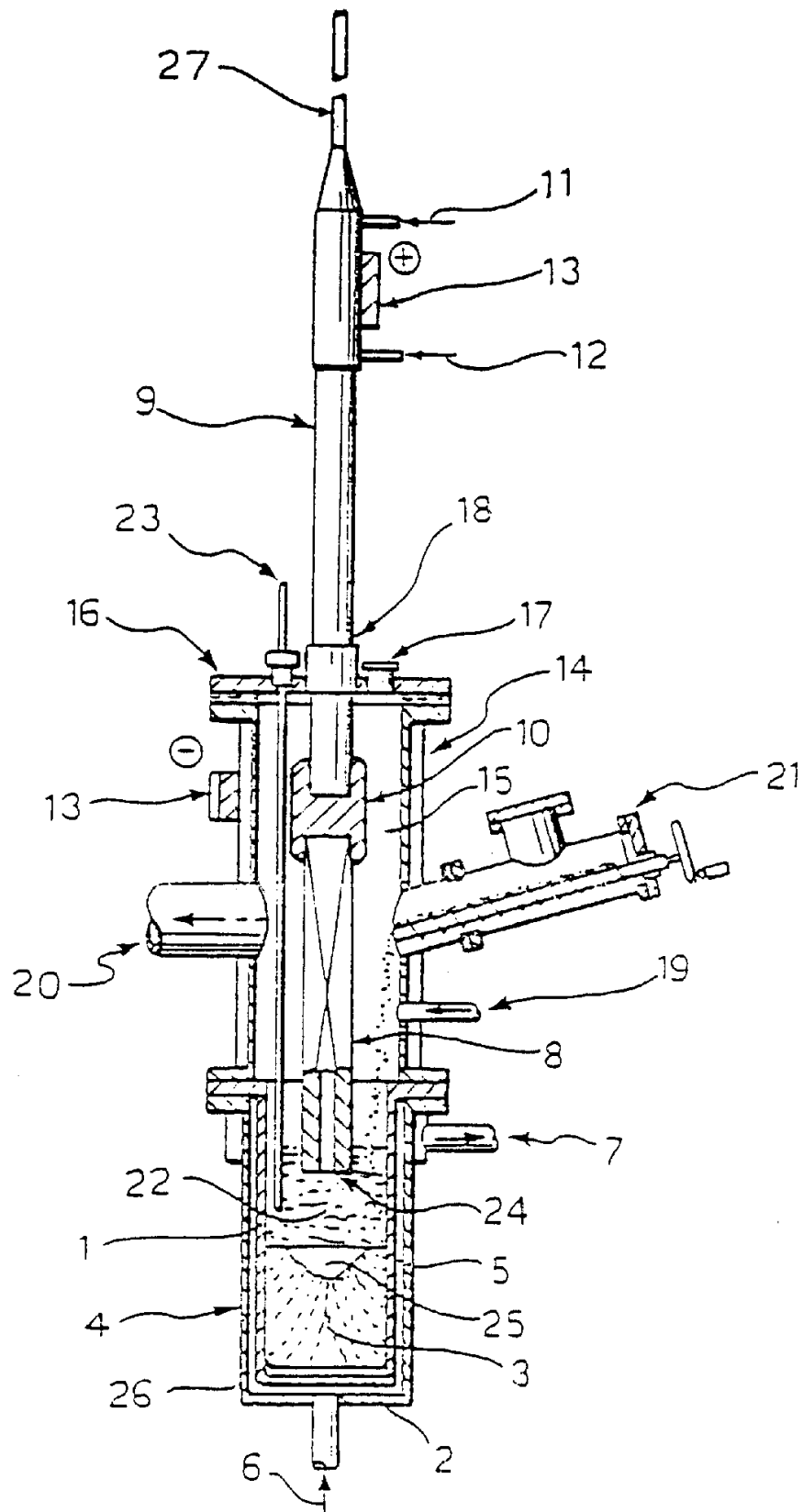


图 2

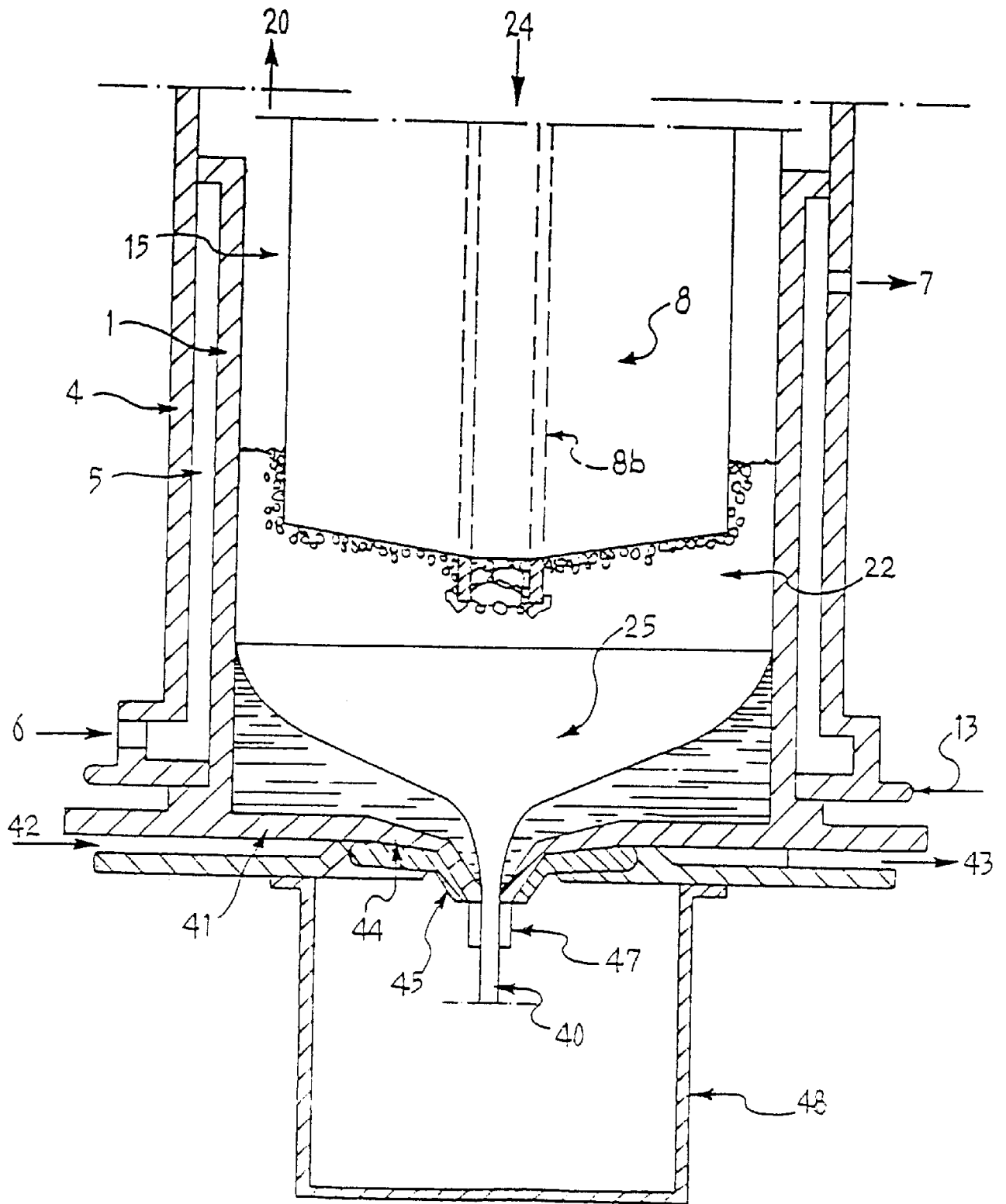


图 4

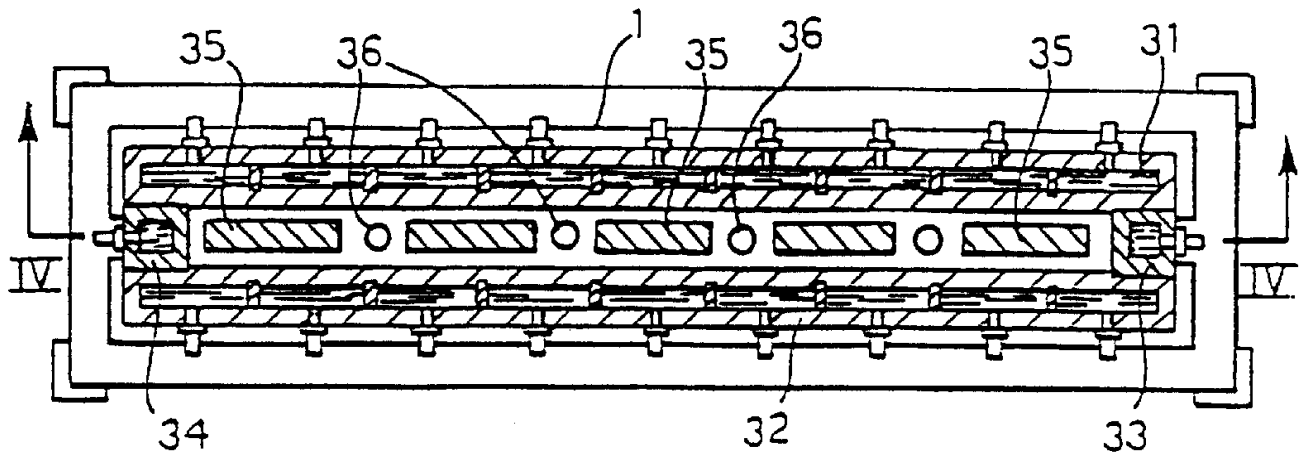


图 5

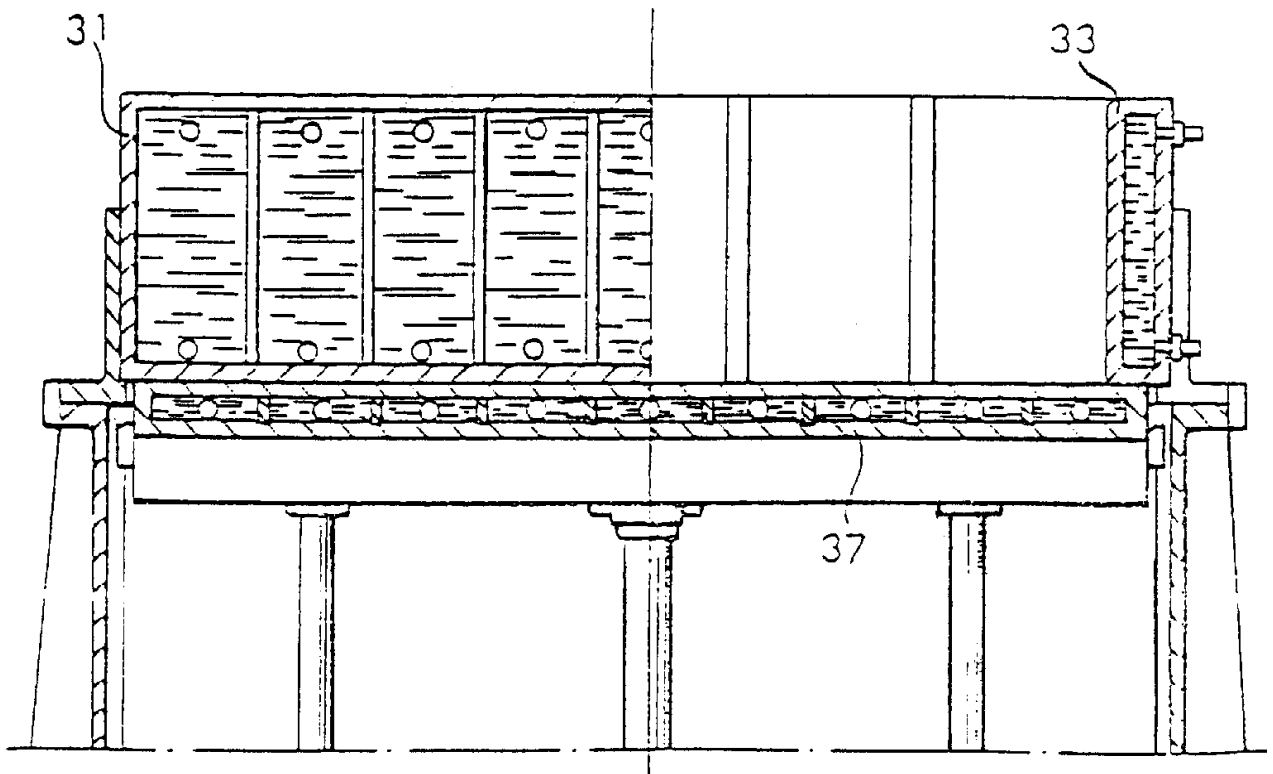
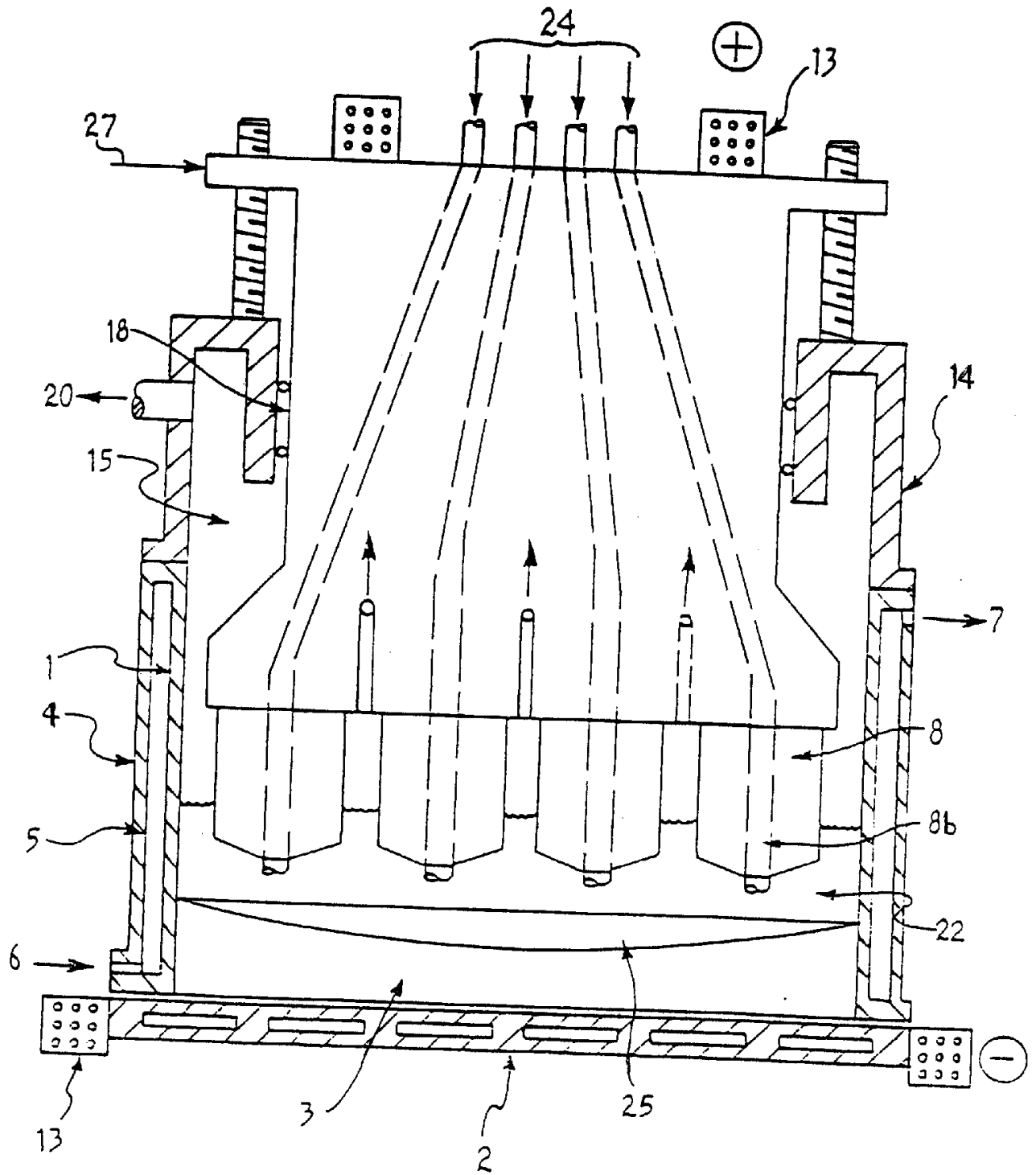


图 6



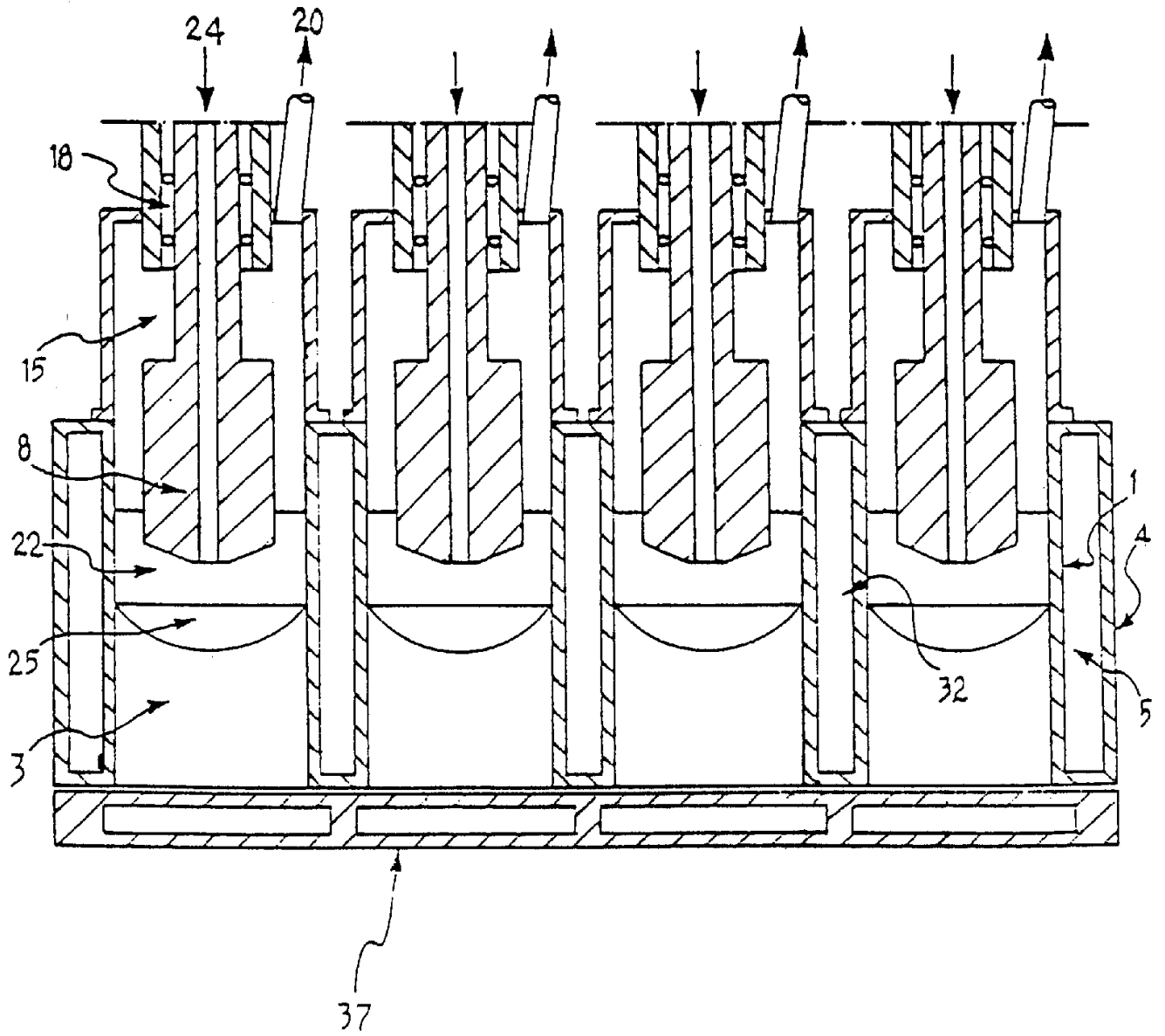


图 8

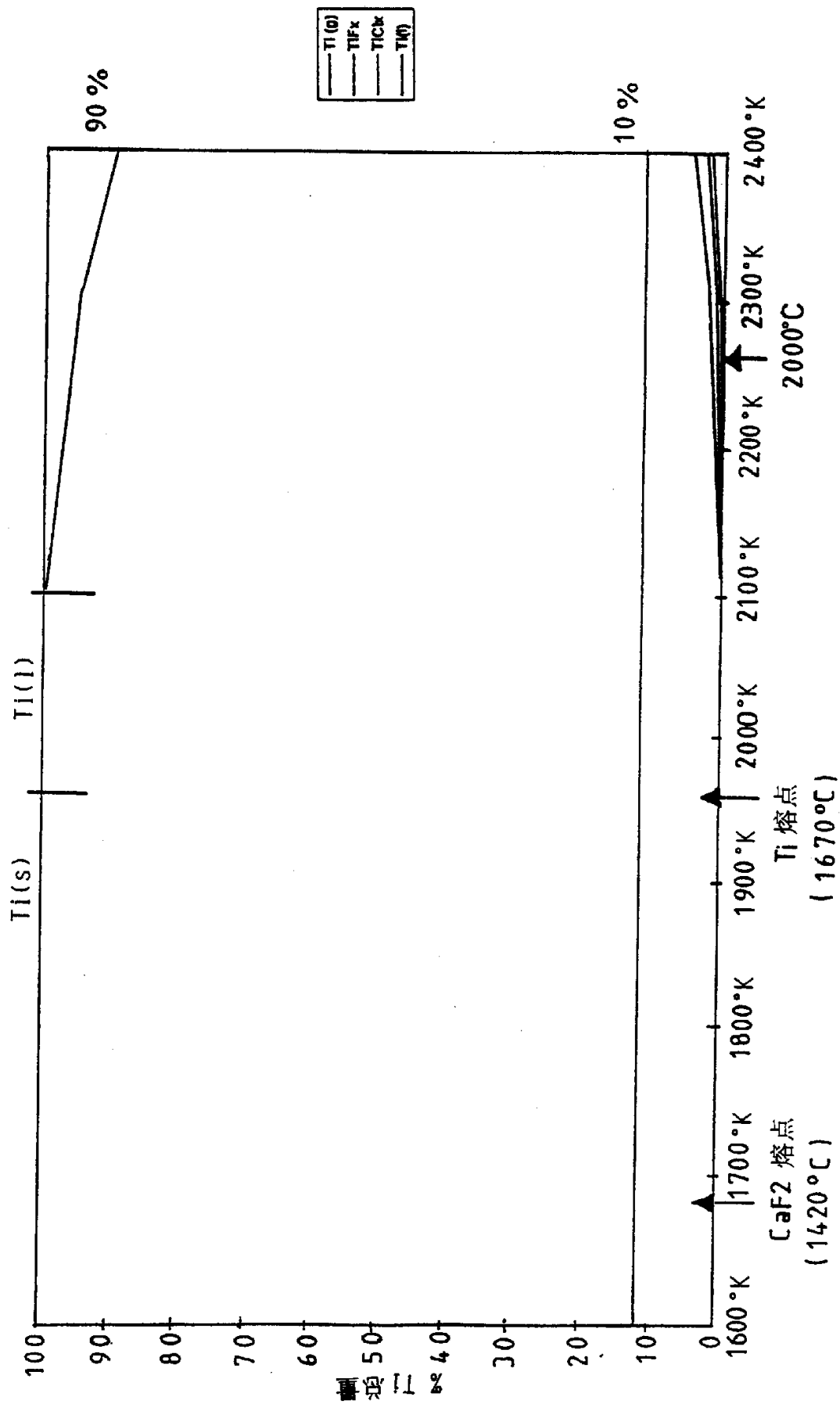
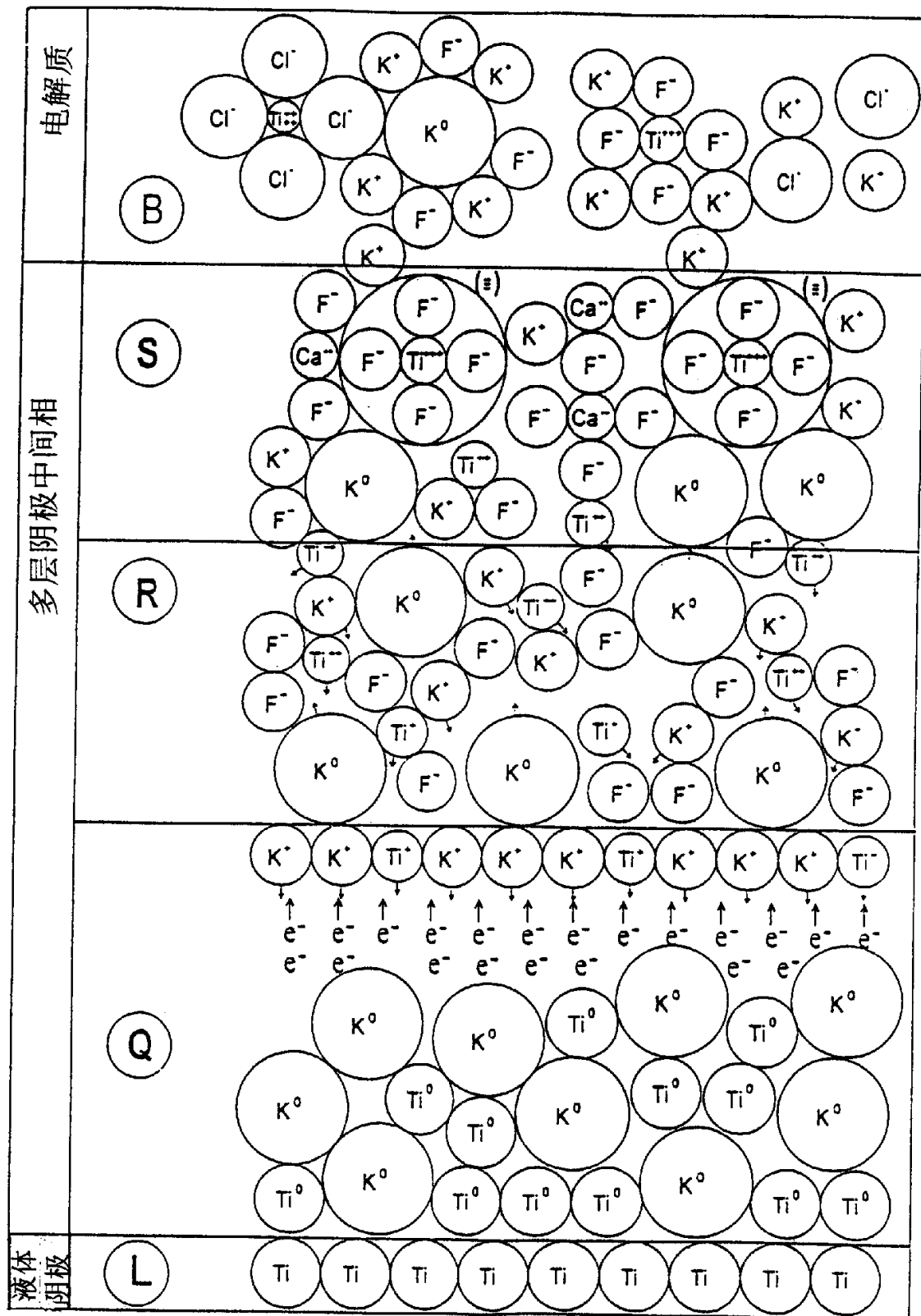


图 9



10