

熔盐电解法制取稀土金属的熔盐体系选择

九江有色金属冶炼厂 赵桂芳

提 要

熔盐电解制取稀土金属，熔盐体系的合理选择，对提高电解过程的技术经济指标很有意义，本文着重介绍熔盐体系的选择问题。

采用熔盐电解制取金属时，常对电解质提出易熔性、粘度较小、足够高的导电率、相当大的表面张力以及低的挥发性和溶解金属少的要求，为达到这些要求，往往采用多种盐组成的体系，可发生各种物理化学作用。理想的电解质以单一的盐为最好，但事实上不可能。下面分五个方面介绍正确选择熔盐体系问题，

一、熔点

稀土金属卤化物盐类为离子晶体，熔盐电解是在较高的温度下进行。为了降低电解

温度，提高技术经济指标，常常往电解质中加入某些添加剂，达到降低凝固点的目的。电解稀土金属钪、铈、钕时， LaCl_3 、 CeCl_3 、 NdCl_3 熔盐中加入 KCl ，从状态图中看到有好几处出现低熔点相。 CeCl_3 - KCl 体系，当含

表1 某些盐的物理特性

化 合 物	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	晶 格 能 (千卡/克当量)	克分子体积 (厘米 ³)	当量导电度 (λ 当量)
LiCl	614	1360	199.60	28.30	166.00
NaCl	800	1413	180.10	37.70	133.50
KCl	790	1500	172.20	48.80	103.50
MgCl_2	712	1412	289.90	56.60	28.80
CaCl_2	772	1600	279.90	53.9	51.90
BaCl_2	958	1560	254.00	66.30	64.60
ScCl_3	—	929	—	81.0	15.00
YCl_3	700	1510	—	77.50	9.50
LaCl_3	872	1750	—	77.80	29.0
LiF	870	1670	227.40		
NaF	992	1700	202.3		
KF	880	1500	192.5		
MgF_2	1396	2239	338.40		
CaF_2	1360	—	332.20		
BaF_2	1280	2137	291.40		
CeF_3	1324	—	—		

52%CeCl₃ (摩尔) 时, 熔点为512℃, 当含
83%CeCl₃ (摩尔) 时, 熔点为594℃, 说明

混合熔盐体系中, 化合物的熔点, 比纯熔盐
的熔点要低, 故稀土金属氯化物或氟化物熔

表2 稀土金属卤化物的熔点和沸点

元素	氟化物		氯化物		溴化物		碘化物	
	熔点 (℃)	沸点 (℃)	熔点 (℃)	沸点 (℃)	熔点 (℃)	沸点 (℃)	熔点 (℃)	沸点 (℃)
La	1430	2330	855	1750	786	1580	784	1405
Ce	1465	2330	805	1730	735	1560	755	1400
Pr	1373	2330	779	1710	696	1550	736	1380
Nd	1413	2330	773	1690	687	1540	778	1370
Sm	1400	2330	681	分解	667	分解	823	分解
Eu	1390	2280	626	"	705	"	880	"
Gd	1380	2280	612	1580	778	1490	929	1340
Tb	1370	2280	591	1550	830	1490	955	1330
DY	1360	2230	657	1530	884	1480	958	1320
Ho	1360	2230	721	1510	917	1470	1013	1300
Er	1350	2230	777	1500	953	1460	1023	1280
Yb	1330	2230	857	分解	943	分解	1030	分解
Lu	1320	2230	895	1480	960	1410	1048	1210
Y	1390	2230	703	1510	907	1470	1003	1310

盐电解时, 以碱金属、碱土金属氯化物或氟化物作溶剂和添加剂较为理想, 能在较低的温度下进行电解, 对电解质的分解、电解槽材料的选择以及降低电耗均有好处。混合盐体系熔点测定, 用热分析法, 在二元体系中可用下式计算:

$$\frac{\Delta T_0}{m} = \frac{RT}{\Delta H \cdot 1000} = K_0$$

式中 ΔT_0 —— 熔质熔点下降;
m —— 100克溶剂中溶解物质的摩尔数;
T —— 纯溶剂熔点;
 ΔH —— 溶剂熔化热;
 K_0 —— 克分子熔点下降常数。

K_0 通过实验测出, 当熔质进入溶剂, 若离解成一种别的新离子, 溶液和溶剂的 K_0 相同, 若离解时形成两种新离子, 则前者比后者大一倍, 余类推。对于多元熔盐体系, 必须采用目测——变温法决定混合盐开始结

晶的温度并绘制状态图。

二、熔盐密度

纯盐密度随温度升高成直线下降, 因为

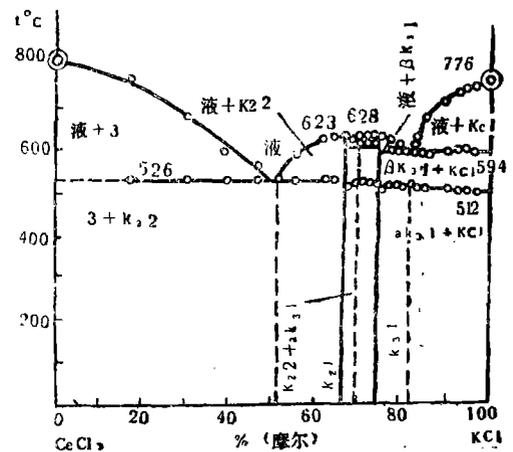


图1 CeCl₃-KCl

1—CeCl₆ 2—CeCl₅ 3—CeCl₃

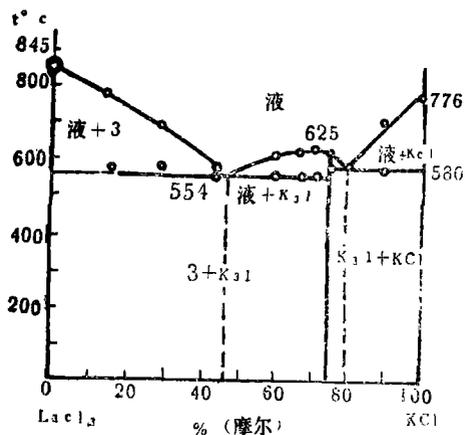


图2 Lacl₃—KCl状态图

1—LaCl₆
3—LaCl₃

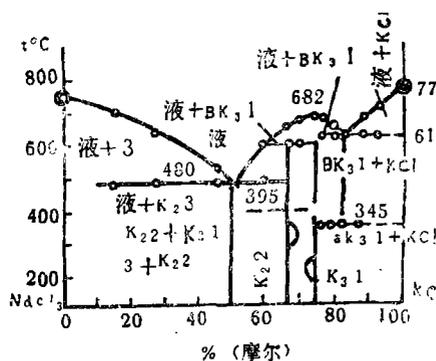


图3 Nacl—KCl状态图

1—Ndc16
2—Ndc15
3—Ndc13

晶格上离子的热振动加剧，使离子间距离增大，因而使纯盐的密度降低（表3）。纯熔盐的密度与温度可用下方程来表示：

$$d_t = d_{\text{熔}} - a(t - t_{\text{熔}}) \text{ 克/厘米}^3$$

式中： d_t —金属或熔盐 $t^\circ\text{C}$ 时密度克/厘米³

$d_{\text{熔}}$ —金属或熔盐在熔点时的密度克/厘米³

a —金属或纯盐的温度系数，取决于金属或熔盐的本性；

$t_{\text{熔}}$ —金属或熔盐的熔点

表3 某些熔盐密度与温度关系

盐	固体盐密度 (克/厘米 ³)	熔 点 °C	密度与温度关系
LiF	2.295	843	$d = 1.798 - 0.00044 \times (t - 850)$
LiCl	2.068	614	$d = 1.501 - 0.000430 \times (t - 600)$
NaF	2.790	995	$d = 1.942 - 0.00056 \times (t - 1000)$
NaCl	2.163	801	$d = 1.505 - 0.0006 \times (t - 850)$
KF		867	$d = 1.878 - 0.000669 \times (t - 900)$
KCl	1.988	776	$d = 1.539 - 0.00059 \times (t - 750)$
MgCl ₂	2.325	708	$d = 1.686 - 0.00029 \times (t - 752)$
BaCl ₂		958	$d = 3.12 - 0.0006 \times (t - 1000)$
CaCl ₂	2.152	772	$d = 2.030 - 0.0004 \times (t - 850)$
ScCl ₃		960	$d = 1.07 - a \times (t - 940)$
YCl ₃		712±2	$d = 2.52 - 0.0005 \times (t - 700)$
LaCl ₃		872	$d = 3.155 - 0.0005 \times (t - 860)$

纯熔盐的密度不仅与温度有关且与其克分子体积有关，其关系式如下：

$$V = \frac{M}{d} = M \cdot v \quad (v = \frac{1}{d})$$

式中： v —克分子体积；

M —该盐的分子量。由公式可看出盐的克分子体积愈大，密度愈小。

纯熔盐克分子体积和盐的键型有关，离

子键晶体盐, 由于离子之间静电引力大, 离子之间排列紧密, 因而克分子体积小, 而分子键的盐则相反。克分子体积与温度有

关, 随温度的升高, 盐晶体质点之间距离增大, 克分子体积也增大, 则密度就下降(表4)。

表4 某些氯化物固体盐和熔融状态的克分子体积

盐	盐克分子体积(厘米 ³)		盐	盐克分子体积(厘米 ³)	
	固 体	熔 融		固 体	熔 融
LiCl	20.50	28.20	CaCl ₂	49.10	53.90
NaCl	26.90	37.40	BaCl ₂	54.00	66.30
KCl	37.40	48.80	YCl ₃	73.0	77.5
MgCl ₂	41.05	56.60	LaCl ₃	64.30	77.8

混合熔盐体系的密度和克分子体积, 随组成不同而异, 有的遵守加和规则或混合规则, 有的有偏差, 所以需进行试验测定。

熔盐与金属密度差值愈大, 分层愈好, 差值越小则分层越坏。熔盐电解制取稀土金属时, 最好是混合熔盐的密度比熔融稀土金属

小, 这样, 可避免活性强的稀土金属上浮而引起氧化。为达到此目的, 有的在氯化物盐体系中加些BaCl₂, 调节电解密度。熔盐与熔融金属的分层, 直接关系到电流效率, 且对电解槽的结构有影响。

表5 钪, 钇和稀土金属某些物理性质

金 属	原 子 序 数	原子量	离子半径 (Å°)	原子半径 (Å°)	密 度 (克/米 ³)	温 度(℃)		潜热(千卡/克分子)		价
						熔 点	沸 点	熔 化	蒸 发	
Sc	21	44.956	0.83	1.606	2.995	1600	2750	3.8	>3	3
Y	39	88.925	1.06	1.81	4.47	1525	3500	4.10	94	3
La	57	138.91	1.22	1.877	6.16	920	4515	2.40	81	3
Ce	58	140.12	1.18	1.825	6.768	804	3600	2.2	79	3—4
Pr	59	140.907	1.16	1.828	6.769	935	3450	2.4	79	3
Nd	60	144.24	1.15	1.821	7.007	1024	3300	2.6	69	3
Sm	62	150.35	1.13	1.802	7.504	1052	1900	2.6	46	3—4
Eu	63	151.96	1.13	2.042	6.166	900	1700	2.3	40	3—4
Gd	64	157.25	1.11	1.802	7.868	1350	3000	3.7	72	3
Tb	65	158.924	1.09	1.782	8.253	1500	2800	3.9	70	3—4
DY	66	162.50	1.07	1.773	8.565	1475	2700	4.1	68	3
Ho	67	164.930	1.05	1.766	8.799	1525	2700	4.1	68	3
Er	68	167.26	1.04	1.757	9.058	1525	2600	4.1	67	3
Tu	69	168.934	1.04	1.746	9.318	1550	2400	4.4	51	3
Yb	70	173.04	1.00	1.940	6.959	824	1800	2.2	32	3—2
Lu	71	174.97	1.99	1.734	9.849	1750	3500	4.6	75	3

三、熔盐粘度

在正常电解时，电解液有规律的循环，并将熔融金属机械地带走一部分，造成金属的损失，电解液的循环速度不仅与密度有关，且与熔盐的粒度有关。熔盐与金属分离，离子迁移同样与粘度有很大关系。

熔盐粘度愈小，电解液循环得愈快，引起金属的损失愈大。粘度过大时，熔盐与金属分离不好，流动性差，也会造成金属损失，且离子迁移速度降低，导电度随之降低，阳极气体也不易析出，结果产生阳极效应，即粘度过大过小对生产都不利。此外，粘度与温度也有关系，温度愈高粘度愈小，粘度与熔盐组成体系的熔盐离子半径大小有关，离子体积大的粘度大，离子体积小的粘度小。可见，提高电解质温度来降低粘度，不是唯一有效的办法，一定要从熔盐体系组成来考虑，选择熔盐适当的粘度，以利电解的进行。

四、熔盐的导电度和分解电压

熔盐电解时，电解质必须是离子键化合物，在直流电场作用下，参与电导的载体是离子，温度愈高，导电度愈大，反之亦然。熔盐的导电度还与离子半径有关，随着离子半径的增大，导电离子迁移的内摩擦增大，因而导电度降低。

导电度可用导电系数、克分子电导及当

量电导来表示。

熔盐电解时，阳离子移向阴极，阴离子移向阳极，通过离子来传递电流；每种离子传递电流多少决定于该离子的迁移数，也就是决定于该离子迁移率，能否在电极上放电，则决定于该离子的电位。离子的电位愈正，则在阴极上放电可能性愈大；离子的电位愈负则容易在阳极上放电。多种离子向两极传递电流的多少，决定于该种离子的电荷及浓度，它们是成正比例关系。但某种离子传递电流时，该离子不一定同时在阴极上放电，大部分电流可能是由某种离子带过去，而电极上放电的却可能是另一种离子，熔盐电解稀土氯化物（氟化物）时，就是这种情况。为了保持电解时有足够的离子浓度，在电解时不断地添加稀土氯化物（或氟化物、氧化物），维持电解的正常进行。

熔盐的导电性好坏直接影响电解是否正常进行，能否采用高电流密度和低电压进行电介的关键，且影响到生产能力和电流效率。

在电解过程中，阴阳两极都附着析出物质而产生反向电压，如继续电解，就须加上使电解能显著进行所需的最低电压（电解电压）。熔盐体系的熔盐分解电压要求大，不能小于稀土氯化物（氟化物）的分解电压，否则不能达到预期的目的或使产品纯度降低，甚至是体系中其他熔盐的电介过程。从表6、7、8可看出，碱金属和碱土金属氯化物（氟化物）的分解电压，都大于稀土金属氯化物。

表6 某些熔融氯化物分解电压

盐	温度(℃)	分解电压(伏)	盐	温度(℃)	分解电压(伏)
LiCl	650	3.58	MgCl ₂	700	2.51
NaCl	877	3.35	CaCl ₂	~00	3.38
KCl	768	3.41	BaCl ₂	700	3.62

表7 某些熔融氟化物分解电压

盐	温度(℃)	分解电压(伏)	盐	温度(℃)	分解电压(伏)
LiF	1100	2.20	95%NaF(克分子)		
NaF	1000	2.76	+ 5%LiF(克分子)	1000	2.47
KF	1000	2.54	+ 5%KF(克分子)	1000	2.62
MgF ₂	1400	2.25	+ 5%MgF ₂ (克分子)	1000	2.52
CaF ₂	1400	2.40	+ 5%CaF ₂ (克分子)	1000	2.56
			+ 5%BaF ₂ (克分子)	1000	2.63

表8 某些熔融稀土氯化物分解电压

盐	分解电压(伏)		分解电压(伏)		分解电压(伏)		分解电压(伏)	
	t℃	E ₀						
CeCl ₃	738	2.1	786	2.01	834	1.92	882	1.83
LaCl ₃	783	1.66	827	1.57	863	1.50	916	1.40
NdCl ₃	800	1.55	854	1.45	908	1.35	—	—
PrCl ₃	737	1.46	791	1.35	827	1.28	872	1.02

五、表面张力与湿润角

电解质与熔融金属接触界面上的表面张力,对于金属在熔盐中的溶解数量和溶解速度有关,它们之间的表面张力愈小,则金属在熔盐中溶解数量和溶解速度愈大,造成金属损失也愈多。因此熔盐电解稀土氯化物时应选择表面张力较大的熔盐体系,有利于阴极析出的金属(细小晶粒)的汇集和电解质分离。熔盐表面张力受下列因素制约:

1.熔盐结构,离子键晶体的盐,在熔融状态时与气相界面表面张力,要比具有分子晶格的物质大。

2.熔盐晶格能的数值愈大,表面张力值也愈大。

3.对碱金属氯化物来说,当阴离子固定

时,随着阳离子半径增大而降低,当阳离子固定时,随阴离子半径增大而减小。

4.随熔盐温度上升呈直线下降。

5.体系的自由能储量总是倾向于减小,表面张力较小的成份,选择性地吸附于界面或熔体表面层,因此,熔盐混合物的表面张力,与体系中各成份浓度有关,与体系中各粒子间相互作用有关。

熔盐与固相的表面张力,也可用湿润边界角来表示量度,湿润边界角愈小,表面张力也愈小,熔盐对固相的湿润性也愈好。熔盐在固相表面上的湿润边界角,金属液体与固相的界面张力,熔盐与气相界面的表面张力,都与熔盐组成、固相表面物质、温度及气相有关。金属氯化物熔体湿润边界角小于氟化物熔盐。

表9 某些氯化物熔点时的表面张力

盐	σ (达因/厘米)	盐	σ (达因/厘米)
LiCl	137.8	MgCl ₂	138.6
NaCl	113.8	CaCl ₂	152.0
KCl	97.4	BaCl ₂	174.4

表10 熔盐氯化物和氟化物表面张力与阴阳离子半径的关系

盐	离子半径 (Å)		单位晶胞的边长 (Å)	表面张力 (达因/厘米)
	阳离子	阴离子		
LiCl	0.78	1.81	5.14	137.8
NaCl	0.98	1.81	5.63	113.8
KCl	1.33	1.81	6.28	97.4
LiF	0.78	1.33	4.02	249.5
NaF	0.98	1.33	4.62	199.5
KF	1.33	1.33	5.83	138.4

表11 NaF表面张力随温度变化情况

温度 (°C)	σ (达因/厘米)	温度 (°C)	σ (达因/厘米)
1010	199.5	1375.3	162.90
1096	191.2	1456.4	152.50
1189	180.5	1546	143.50
1263.2	173.1		

表12 计算熔点表面张力与温度系数关系 (a、b、c)

盐	熔点 (°C)	a	b	c
LiF	840	255.20	0.126	0
LiCl	606	140.20	0.076	0
NaF	990	201.60	0.106	0
NaCl	801	114.1	0.071	0
KF	858	143.2	0.087	0
KCl	770	97.4	0.072	0

表13

某些盐对碳和石墨的湿润性

盐	温度 (°C)	湿润边界角 (度)		阳离子半径 (Å)	阴离子半径 (Å)
		在碳上	在石墨上		
LiF	1050	134	—	0.78	1.33
NaF	1050	75	—	0.78	1.33
KF	1050	49	—	1.33	1.33
MgF ₂	1400	—	—	0.78	1.33
CaF ₂	1400	155	—	1.06	1.33
BaF ₂	1400	140	—	1.43	1.33
LiCl	850	—	—	0.78	1.81
NaCl	850	78	132	0.98	1.81
KCl	800	28	36	1.38	1.81
MgCl ₂	800	—	—	0.78	1.81
CaCl ₂	850	119	133	1.06	1.81
BaCl ₂	1000	116	124	1.43	1.81

结 束 语

1. 电解过程中析出的金属, 有可能溶解在电解质中, 并从盐中置换其他化学活性较小的金属。因此, 宜选用化学活性比稀土金属强的碱金属和碱土金属氯化物 (氟化物)

作为熔盐体系的熔盐。

2. 选用作熔盐体系的金属盐, 最好不要有变价离子, 以避免生成低价化合物或络合物。碱金属和碱土金属的氯化物 (氟化物) 能满足这个要求。

3. 碱金属和碱土金属的氯化物 (氟化物)

钬钆萃取分离的动态平衡计算及程序编制

江西冶金学院 邓佐国 徐廷华

提 要

本文用FORTRAN语言编制了应用电子计算机技术完全模拟“分液漏斗法”的实验操作,对皂化P507盐酸体系的Eu/Gd分离进行了动态平衡计算。得到了人工实验中无法获得的信息和结论。本程序不仅适用于Eu/Gd分离,而且也适用于任一恒定混合萃取比体系的双组份分离。

一、概述

钬钆是化学性质相似,分离因数较小的难分离元素对,需要的萃取级数很多。用分液漏斗进行串级萃取模拟实验,需要很长时间才能达到预期的结果和体系的平衡,极为费工耗时。本文在北京大学串级萃取理论(1-5)研究的基础上,用FORTRAN语言编制了用电子计算机模拟“分液漏斗法”的实

验操作的计算程序。对钬钆的串级萃取从启动到稳态进行逐级逐排的计算,即进行所谓的串级萃取动态平衡的计算。计算机技术代替人工实验,不仅节约时间,而且能快速、准确地获得串级萃取过程中的大量信息,这是人工实验无法实现的。本程序不仅适用于(Eu³⁺、Gd³⁺)/HCl/皂化P₅₀₇-磺化煤油(RA₃·3HA)体系,也适用于一切恒定混合萃取比体系的双组份分离。它是研

成本较低,易于生产,组成的电解质易于回收稀土金属,电解的副产品氯气易于排除,可用NaOH、KOH溶液回收。

熔盐电解制取稀土金属,熔盐体系的合理选择,对提高电解过程的技术经济指标很有意义,碱金属和碱土金属氯化物(氟化物),作为熔盐体系的熔盐,化学活性比稀土强、没有变价离子、分解电压大、成本低、容易生产、易于回收稀土金属、电解的氯气易于排除,是较为理想的金属盐。

参 考 文 献

1. A. N别略耶夫, E·A热姆丘仁娜, A费尔散诺娃著《熔盐物理化学》胡方华译, 中国工业出版社1963

年

2. Г. Екацлап, Г. Ф силла, Ю.И. остроушко «Электролиз металлургии редких металлов» металлургият 1963

3. Ю. К. Деаимарский, Б. Ф. марков «Электрохимия расплавленных солей» металлургият 1960

4. Л. Н антвипп, С. Ф. Важенн «Электрохимия расплавленных солей» металлургият 1964

5. 东北工学院吕松涛主编《稀土冶金学》冶金工业出版社1981年

6. 蔡安仁杨倩志编冶金译丛《有色冶金物理化学》第二辑上海科学编译馆 1963