

文章编号: 1005- 2712(2001) 01- 0027- 04

氟化物体系电解制取混合稀土金属的研究

温惠忠

(赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

摘要: 以氟化物体系制取混合稀土金属时, 金属的组成与电解质的组成有关, 确定合适的电解质组成, 控制适当的电解温度, 可以生产组成稳定、碳含量低的混合稀土金属, 产品可作为生产 Ni/MH 电池的原料。

关键词: 氟化物体系; 电解质组成; 含碳量; 混合稀土金属

中图分类号: TF111.52⁺ 2; TG146.4⁺ 54

文献标识码: A

0 前 言

80 年代以来, 随着制造 Ni/MH 电池关键技术的逐步解决, 以日本、美国、德国等为代表的几个工业发达的国家竞相开展 Ni/MH 电池的实用化研究和产业化开发, 短短几年内就已使产品商品化, 实现了 Ni/MH 电池的产业化, 而 Ni/MH 电池的生产又需要大量的混合稀土金属, 同时对混合稀土金属的质量要求也不断提高。

我国早在 70 年代就已形成了规模化的混合稀土金属生产线, 其主导工艺为氯化物体系熔盐电解法, 这种工艺虽有成本较低的特点, 但也存在对环境污染严重、产品中非稀土杂质含量高的明显缺点, 这种工艺生产的混合稀土金属主要是在钢铁行业中作为添加剂使用, 如应用于 Ni/MH 电池生产, 则必须改进生产工艺, 提高产品质量。因此有必要对电解氧化物制取混合稀土金属工艺进行研究, 以降低非稀土杂质含量, 提高产品质量, 满足 Ni/MH 电池生产需要, 这对于开拓稀土资源的应用领域, 振兴稀土工业都具有积极的意义。

采用氟化物体系电解氧化物制取混合稀土金属, 由于是多元素共电积过程, 在电积过程中各元素的行为如何, 这是混合稀土金属制取工艺中需要着重考察的问题, 同时还要通过试验确定合理的工艺条件, 以保证产出金属的质量, 满足 Ni/MH 电池生产的需要。

收稿日期: 2000-07-22

基金项目: 国家 863 计划资助项目(715-004-0130)

作者简介: 温惠忠(1966-), 男, 江西信丰人, 赣州有色冶金研究所高级工程师, 主要从事火法冶炼研究和技术管理。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 原 料

1.1 混合稀土氧化物

由赣加稀土公司生产, 其组成为: 50% La₂O₃、1.72% CeO₂、10.13% Pr₆O₁₁、38.15% Nd₂O₃、0.011% Fe₂O₃、0.015% Al₂O₃、0.008% SiO₂。

1.2 稀土氟化物

由混合稀土氧化物经盐酸分解, 加入氢氟酸沉淀后, 水洗、烘干制得, 试验过程中同时采用单一氟化镧、氟化钕调整氟化物组成。

2 试验主要设备与工艺流程

2.1 试验主要设备

GDA-1500A/0~12V 硅整流器, 上海中华造船配件厂生产。

敞口式电解槽, 自行设计制作。试验装置如图 1 所示。

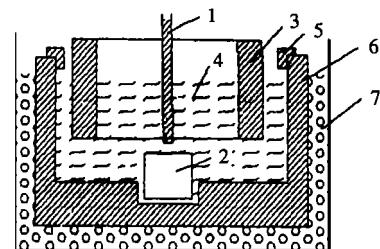


图 1 试验装置

1. 钨阴极; 2. 铝坩埚; 3. 石墨阴极; 4. 电解质;
5. 刚玉垫圈; 6. 石墨槽; 7. 耐火保温材料

2.2 原则工艺流程

试验采用的工艺流程如图 2 所示。

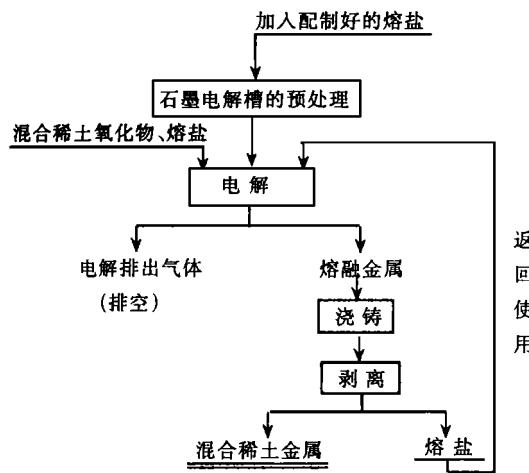


图 2 制取混合稀土金属工艺流程

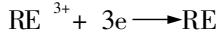
3 试验原理及试验方法

3.1 试验原理

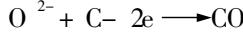
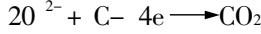
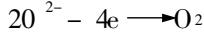
高温下, 氧化稀土溶解于 $\text{REF}_3\text{-LiF}$ 熔体中, 氧化稀土在熔体中的溶解度一般为 2%~5%^[2], 溶解的氧化物随着发生电离:



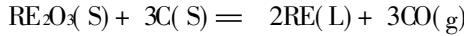
在直流电作用下, 稀土阳离子和氧阴离子分别向阴极、阳极方向迁移, 稀土阳离子在阴极上进行放电反应:



氧阴离子在阳极上进行放电反应:



总反应式为:



3.2 试验方法

(1) 试验工艺条件: $\text{REF}_3\text{: LiF} = 100: 15$, 阴极电流密度 10~13A/cm², 电解温度 1000~1060℃。

(2) 将配制好的氟化稀土、氟化锂加入电解槽中, 用交流低压电进行升温, 待溶盐全部熔解时, 放入石墨阳极、钼坩埚、阴极, 加入氧化物, 送直流电进行电解, 控制一定的电流强度, 均匀地连续加入氧化物, 待电解至规定时间后, 出炉浇铸金属, 同时取该

炉熔盐样和金属样进行分析。

4 试验结果及讨论

4.1 金属组成与氟化物组成的关系

在试验过程中, 通过对金属和相应的熔盐组成进行分析, 分析结果见表 1。

表 1 金属及熔盐组成分析结果 %

炉次	金属					熔盐		
	La	Ce	Pr	Nd	Ha	Ca	Pr	Nd
1	23.20	2.15	15.08	60.04	50	1.72	10.13	38.15
20	25.27	2.05	14.64	58.04	52.5	1.65	9.81	36.04
40	33.26	1.79	13.57	51.38	58.67	1.44	6.84	33.05
60	38.23	1.74	12.50	47.53	55.70	1.40	4.52	27.38
80	45.06	1.75	11.0	42.19	75.33	1.38	3.92	19.37
100	46.30	1.78	10.11	41.81	76.85	1.38	3.65	18.22
120	48.50	1.65	9.87	39.90	78.59	1.39	3.61	16.41
140	49.47	1.76	10.06	38.70	78.20	1.39	3.62	16.79
160	50.03	1.79	10.13	38.05	78.83	1.44	3.40	16.33

从表 1 可以看出, 金属组成与熔盐组成在前 120 炉中都是不断变化的, 金属中 La 含量低于氧化物中 La 含量, 金属中 Pr、Nd 含量则高于氧化物中 Pr、Nd 含量, 同时随着电解时间的增加, 金属中 La 含量逐渐升高, Pr、Nd 的变化则正好相反。

以上现象表明: 电解析出的金属组成不仅与加入的氧化物组成有关, 同时与氟化物组成有关; 选择与氧化物组成适应的电解质组成, 可产生组成稳定的混合稀土金属。

由表 2 所列的 La、Ce、Pr、Nd 氧化物和氟化物的理论分解电压可知^[1]: Ce^{3+} 最容易放电析出, La^{3+} 次之, 随后是 Pr^{3+} , 最难放电的是 Nd^{3+} 。 La^{3+} 和 Nd^{3+} 的理论分解电压相差 0.050~0.1V, La^{3+} 应优于 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 电解析出, La^{3+} 浓度很低时, 才析出 Pr、Nd, 也就是说稀土氧化物在配分相同的熔盐中电解时, 金属中 La 的比例应比氧化物中的比例偏高, Pr、Nd 偏低, 氧化物中 Ce 的比例低于金属中的比例。试验结果表明除 Ce 符合上述解释外, La、Pr、Nd 的行为恰好与之相反。

表 2 氧化物与氟化物 1000℃时理论分解电压 V

离子	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}
氧化物	2.55	2.526	2.608	2.642
氟化物	5.02	4.938	4.965	4.843

熔盐为稀土氧化物、氟化物共存体系, 它们的稳定性决定了共存在状态。根据稀土氧化物、稀土氟化物于1 000℃左右的标准生成自由能数据可知^[2], 氟化物的稳定性较相应的氧化物高, 氧化物有朝氟化物转变的趋势, 同时计算出各反应的自由能, 见表3所示。

表3 ΔG°_{1293} 和 ΔG°_{1373} 的反应自由能 J

反应式	ΔG°_{1293}	ΔG°_{1373}
(1) $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{LaF}_3$	-238 174	-247 320
(2) $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{PrF}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{LaF}_3$	-61 270	-59 571
(3) $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{NdF}_3 \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{LaF}_3$	-69 040	-66 705
(4) $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{PrF}_3 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{CeF}_3$	-2 330	-1 234
(5) $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{NdF}_3 \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{CeF}_3$	-10 100	-8 368
(6) $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{NdF}_3 \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{PrF}_3$	-7 845	-7 133

从表3可看出, 熔盐体系中, 与 O^{2-} 结合的 La^{3+} 可夺取 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 周边的 F^- 交换, 结合成更稳定的氟镧络合物, Ce 、 Pr 的氧络化物也可与钕的氧络合物发生交互反应生成为 Ce 、 Pr 氟络合物, 由于反应式(1)~(6)的存在, 参与电化学反应的 La^{3+} 活度降低, Nd^{3+} 活度增大, Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 的活度也相应变化, 只是变化量较小。

熔盐体系中氧化物的浓度很小, 此时其活度可由其浓度代替, 氟化物为主要组成成分, 氧化物加入后基本不影响熔盐性质, 平衡后有关氟化物的性质保持一定。平衡时:

$$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

对于反应式(1)有:

$$K = \frac{a^2 \text{LaF}_3^\circ \cdot a \text{Ce}_2\text{O}_3}{a^2 \text{CeF}_3^\circ \cdot a \text{LaO}_3} = \frac{a^2 \text{LaF}_3^\circ \cdot x \text{Ce}_2\text{O}_3}{a^2 \text{CeF}_3^\circ \cdot x \text{LaO}_3}$$

1020℃条件下:

$$x \text{LaO}_3 = \frac{a^2 \text{LaF}_3^\circ \cdot x \text{Ce}_2\text{O}_3}{240 a^2 \text{CeF}_3}$$

$$x \text{La}^3 \text{O}^3 / x \text{LaO}_3 = 240$$

式中: a ——平衡时相应物质的活度;

x ——平衡时相应物质的浓度;

x ——相应物质的起始浓度。

同理可推断出其他氧化物浓度变化情况。

由表3中的电化学反应式(1)~(6)以及电极电位与浓度的关系可知: 氟化物体系中电解氧化物时, 稀土离子的放电难易发生变化, La^{3+} 的析出电位最负, 依次为 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 。

从以上分析和试验结果不难看出, 在以后的生产中, 只需一次性配制好熔盐, 就可以建立起熔盐、

氧化物、金属间的动态平衡, 从而保证产出金属组成的稳定。对于组成为50% La_2O_3 、1.72% CeO_2 的混合稀土氧化物进行电解, 其平衡熔盐组成为78.5% LaF_3 、1.4% CeF_3 、3.5% PrF_3 、16% NdF_3 、10.13% PrO_{11} 、38.15% Nd_2O_3 。

4.2 电解温度与金属含碳量的关系

在衡量金属质量高低的因素中, 含碳量是一个重要指标, 产出金属的含碳量高低不仅代表了工艺的水平高低, 而且还直接影响到产品的使用效果, 因此, 试验考察了电解温度对金属含碳量的影响。电解温度与金属含碳量关系如表4所示。

表4 电解试验条件结果

炉次	电解电流 /A	电解时间 /min	电解温度 /℃	含C量 /%	金属表面光洁度
1	1 200	50	980	0.018	一般
3	1 300	50	1 000	0.023	一般
5	1 300	50	1 020	0.029	好
7	1 300	50	1 020	0.035	好
9	1 450	50	1 040	0.048	好
11	1 500	50	1 060	0.087	好

从表4中可以看出, 随着电解电流的升高, 电解温度也不断上升, 当温度低于1 000℃时, 虽然金属含碳量较低, 但由于温度低, 熔盐粘度增大, 与金属的分离效果一般; 当电解温度达1 060℃时, 金属中含碳量明显上升, 因为在电解过程中, 由于阳极和槽体均为石墨材料, 在高温和通电的情况下, 必然有大量的碳粒脱落, 在熔盐中呈分散状存在。随着电解温度的升高: 稀土金属和碳在熔盐中的溶解度增大, 碳和稀土金属反应形成碳化物的速度加快, 导致金属中碳含量的升高; 熔盐的粘度减小, 流动性加强, 熔盐中碳与析出金属的接触速度加快, 利于碳朝金属熔体的渗入, RE_xCy 的形成速度也增大, 量增多, 金属中碳含量上升。

因此, 要控制金属中含碳量小于0.05%, 而且要求金属表面光洁度好, 最佳电解温度应控制在1 000~1 040℃。

5 结论

(1) 以氟化物体系电解氧化物制取混合稀土金属, 在熔盐组成与氧化物组成一致的情况下, 得不到组成相同的混合稀土金属。在配制特定组成的熔

盐,能够稳定生产成分一致的混合稀土金属。

(2) 电解温度是控制金属中含碳量高低的重要工艺参数,电解温度控制在1 000~1 040℃时,能正常生产碳含量低于0.05%的混合稀土金属。

(3) 在混合稀土氧化物的电解过程中,由于稀土离子与氧离子、氟离子形成络离子,而络离子稳定性存在差异,使得络离子间存在重新分配,从而使各稀

土离子的放电难易发生变化, La^{3+} 的析出电位最负,依次为 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(中册) [M]. 北京:冶金工业出版社, 1995. 200~250.
- [2] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1981. 20~100.

A study on preparing mixed RE metals by fluorides electrolysis

WEN Hui-zhong

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The metal ingredients is relational with the electrolyte ingredients in preparing mixed RE metals by fluorides. Mixed RE metals with stable ingredients and low carbon content are produced by determining the suitable electrolyte ingredients and electrolysis temperature. The products are applied as raw materials of producing Ni/MH battery.

Key words: fluorides; electrolyte ingredient; carbon content; mixed RE metals

(上接第26页)

Study on the recovering technology of tungsten fine deposit in one dressing-plant

LI Ding

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The paper briefly set forth the improvement and enhancement of the processing technology of tungsten fine deposit in one dressing-plant. The magnetic-heavy process is added to the recovering technology of magnetic separation-flotation-gravity separation for fine deposit, the process is put into the production through technical reform. The WO_3 of tungsten fine deposit concentrate is 16.18% higher, the recovery ratio of fine deposit is 29.71% higher.

Key words: wolframite; fine deposit; magnetic separation; grade; recovery ratio; process