УДК 66.087.2+546.657

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОДИМА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ИЗ РАСПЛАВОВ

В.А. Гребнев, В.П. Дмитриенко

Томский политехнический университет
E-mail: dvptsk@mail.ru

Исследован механизм протекания электродных реакций при электрохимическом получении неодима и сплава неодим – железо из оксидно-фторидных систем. Проанализированы вольтамперные зависимости электрохимических процессов в расплавах, содержащих фтористые соли лития, калия, натрия и оксида неодима, определялись значения выхода по току неодима, оптимальные технологические параметры: плотность тока, температура, состав расплава, оптимизировались конструкции электролизеров, проектировался опытно-промышленный электролизер, разрабатывалась аппаратурно-технологическая схема процесса.

Редкоземельные металлы (РЗМ) с каждым годом все в больших количествах применяются в различных областях науки и техники. Столь быстрый рост потребления обусловлен многими уникальными физическими и химическими свойствами этих металлов и их соединений: оптическими, магнитными, электрическими и др. Поток научно-технических исследований по изучению физических и химических свойств РЗМ и материалов на их основе, а также по применению этих материалов все возрастает, что стимулирует дальнейшее быстрое развитие их производства. Объем производства и использования РЗМ в значительной мере характеризует уровень развития науки и техники страны, особенно новейших отраслей.

Наиболее динамично в последнее время развивалось использование редкоземельных материалов для производства уникальных высокоэнергетических постоянных магнитов на основе Sm-Co и Nd-Fe-B [1]. Литературный анализ [2–5] показал, что одним из основных способов получения неодима в настоящее время является электролитическое получение неодима из оксидно-фторидных расплавов, практически вытеснившее металлотермию. Применяя данную технологию, Китай стал единоличным лидером по производству редкоземельных металлов и их соединений: 85 % производимой в мире редкоземельной продукции приходится на Китай [2].

Целью работы являлась разработка оптимальной технологической схемы получения неодима и сплава неодим-железо.

На основе известных данных нами, исходя из диаграмм состояния солей, входящих в состав электролита [4], рис. 1, подобран состав расплава: LiF – 76,8 %, NdF_3 – 19,2 %, Nd_2O_3 – 4 %, который и подвергался электролизу; кроме того испытывается электролит, основным компонентом которого является фтористый натрий.

При температуре электролиза рассчитано теоретическое напряжение разложения оксида неодима по реакции $Nd_2O_3+2C=Nd+CO+CO_2$, несколько отличающееся от приведенного в работе [5]. Указанное авторами [5] значение напряжение разложения – 1,6 В больше рассчитанного нами, но в работе не учтено образование CO_2 по приведенной выше реакции.

Предлагаемый нами механизм электродных процессов [3] отличается от известных ранее [6] многостадийностью и разрядом на катоде анионов $NdOF_2^-$. Хотя вопрос о характере электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов, решить однозначно достаточно трудно, можно предположить существование в расплаве следующих ионов: F^-, NdF_6^{-3}, $NdOF_2^-$, $NdOF_3^{-2}$, Nd^{+3}, NdO_3^{-3}. Процессы, протекающие в объеме электролита и на электродах, можно представить следующим образом:

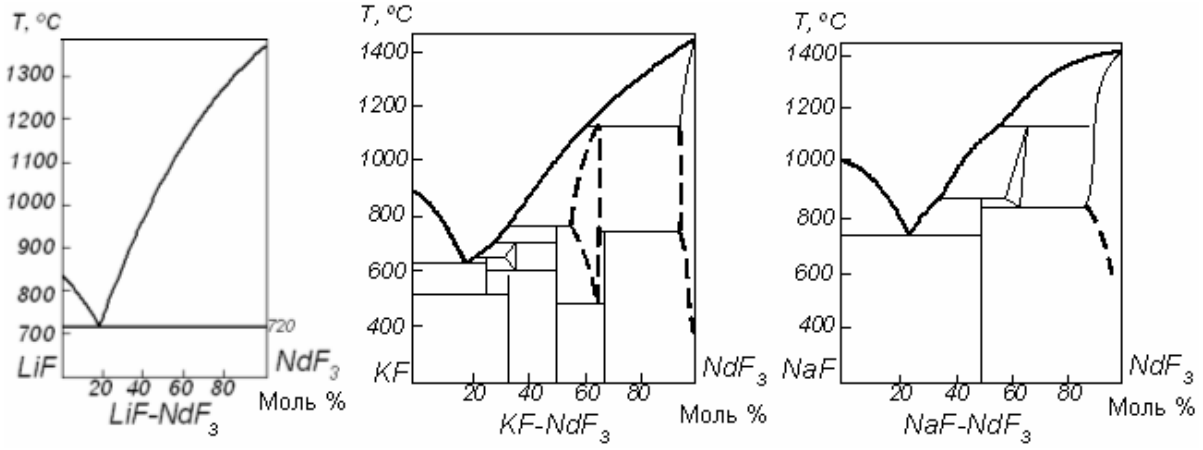

Рис. 1. *Фазовые диаграммы фторидов щелочных металлов с фтористым неодимом [4]*

$$3LiF+NdF_3=Li_3NdF_6$$
$$2Li_3NdF_6+2Nd_2O_3=6LiNdOF_2$$
$$LiNdOF_2 \leftrightarrows Li^+ + NdOF_2^-$$
$$3NdOF_2^- = 3F^- + 3/2O_2 + Nd^{+3} + 2NdF_3 + 3e$$
$$C+O_2=CO_2$$
$$2C+O_2=2CO$$
$$Nd^{+3}+3e=Nd$$
$$3NdOF_2^- + 6e = 2Nd + 6F^- + NdO_3^{3-}$$

Таким образом, на электродах может происходить разряд как простых ионов неодима, так и сложных комплексных частиц, что должно привести к значительной поляризации электродов и увеличению напряжения на электролизере. Данный механизм в настоящее время проходит проверку.

На основе литературных и экспериментальных данных нами разработаны принципиальная схема получения неодима (рис. 2). Исходные вещества (чистые) подвергаются сушке при температуре 300...350 °С в течении 2-х часов для удаления влаги, затем смесь высушенных веществ, соответствующая по составу электролиту, помещается в электролизер. Соли переходят в расплавленное состояние при температуре 720...750 °С. Электролит прозрачен, легкотекуч; на дне электролизера при неполном удалении влаги оседает шлам. Напряжение на электродах составляло 4...8 В. При электролизе наблюдалось выделение газообразных веществ и голубое пламя, характерное для горения оксида углерода. Анодный эффект устраняли добавлением оксида неодима и перемешиванием вольфрамовым стержнем. Поляризационные графики, зависимость выхода по току неодима от катодной плотности тока и спектрограмма неодима показаны на рис. 3–5.

Большего выхода по току получить не удалось из-за неполного удаления влаги и окисления выделяющегося металла кислородом, т. к. инертная атмосфера не применялась. Полученный металл анализировался рентгенофлюоресцентным методом и поступал на изготовление сплава Nd_2-Fe_{14}-B. Электролиз проводили с целью получения металлического

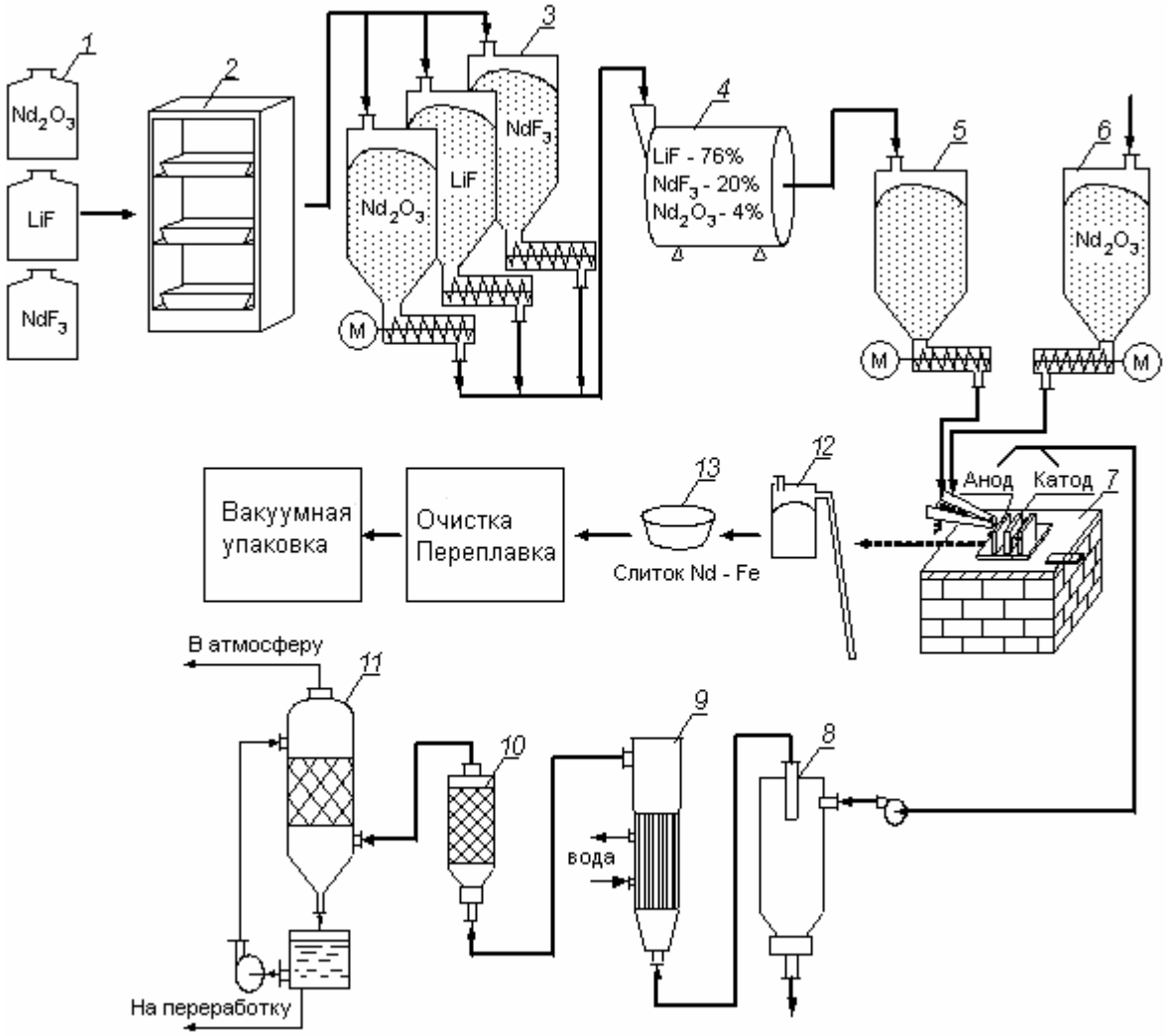

Рис. 2. *Аппаратурная схема процесса электролитического получения неодима: 1) емкости с исходными реагентами, 2) сушильный шкаф, 3) бункер-дозатор реагентов, 4) смеситель, 5) бункер-дозатор электролита, 6) бункер-дозатор оксида неодима, 7) электролизер, 8–11) аппараты очистки анодных газов, 12) вакуум-ковш, 13) слиток металла*

неодима (в этом случае катодом служил стержень из вольфрама) и сплава Nd-Fe (катод – стержень из малоуглеродистой стали). При получении металла неодим осаждался на катоде в виде жидкой капли, по мере поднятия электрода из расплава происходила кристаллизация, и на вольфрамовом электроде вырастал слиток неодима. При получении сплава неодим с железом низкотемпературная эвтектика при 684 °С (рис. 6) стекала в сборник металла.

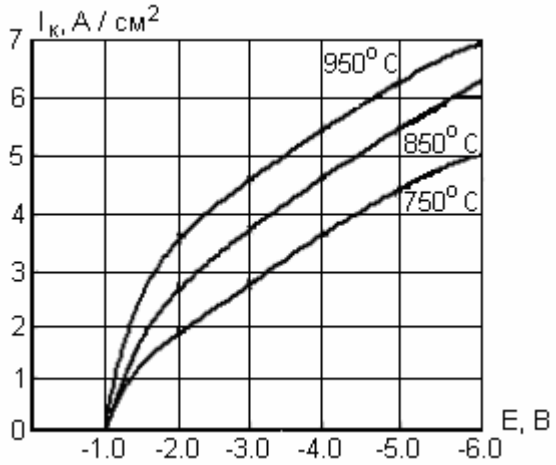

Рис. 3. *Зависимость катодной плотности тока от температуры*

Также была записана временная характеристика процесса электролиза (рис. 7). В начале процесса (20...30 мин) наблюдаются скачки напряжения и силы тока, т. к. происходит приработка электролита, обгорание поверхностей электродов, выделение легколетучих примесей и т. д. Затем процесс стабилизируется примерно на 2 ч. (I=15...16 А; U=4...5 В), при этом наблюдается выделение газа (CO и CO_2). После этого наблюдается рост напряжения и уменьшение силы тока, однако после досыпания в расплав порции оксида неодима процесс в течении 1...2 мин опять стабилизируется.

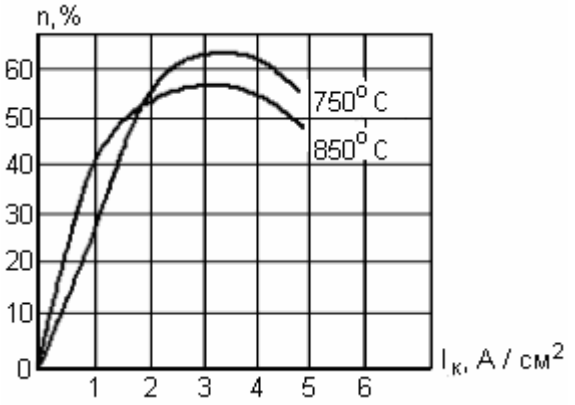

Рис. 4. *Зависимость выхода неодима по току от катодной плотности тока*

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что основным сырьем при получении металлического неодима электролизом является его оксид. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 8.

Было испытано несколько видов материалов корпусов электролизера:

- из керамики, анод – графитовое кольцо, в центре цилиндрический катод из малоуглеродистой стали;

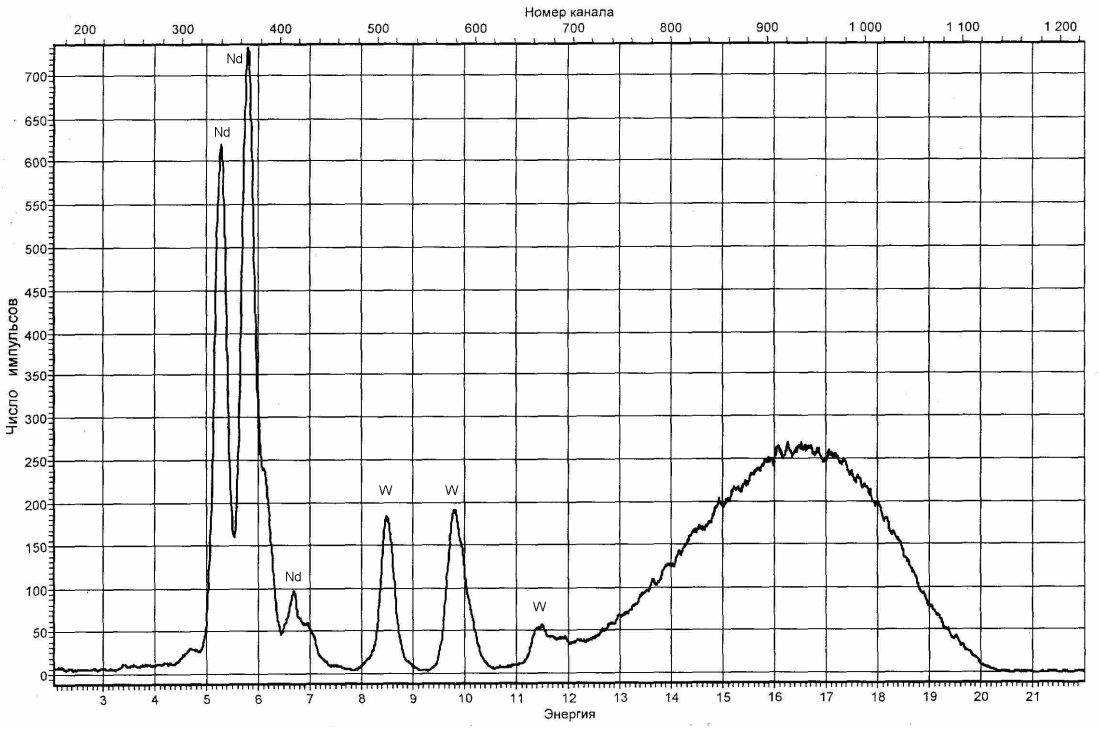

Рис. 5. *Рентгенофлуоресцентный спектр неодима на вольфрамовом катоде*

- из малоуглеродистой стали – катод; анод – графитовый стержень;
- из графита – анод; катод – из малоуглеродистой стали, сборник жидкого сплава из керамики.
- из графита – анод; катод – из вольфрама.
- из графита, анод также из графита, катод из вольфрама.

Объем электролита во всех электролизерах – 200...300 мл.

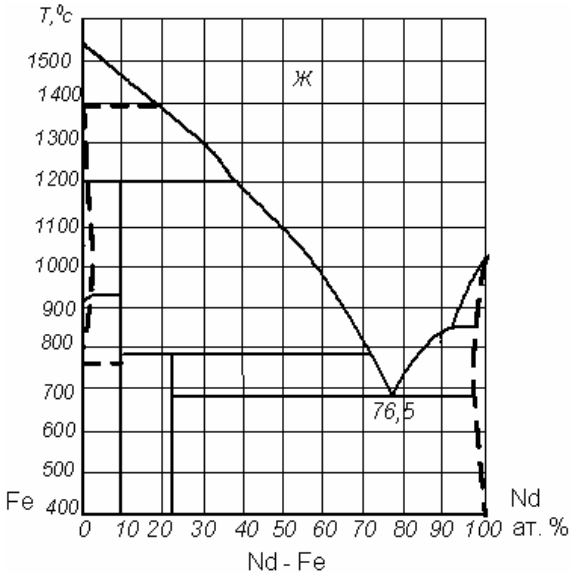

Рис. 6. *Диаграмма состояния неодим-железо*

Наиболее удачными следует считать электролизеры из графита: они относительно дешевы, теплостойки, электропроводны. Керамика в оксидно-фторидных системах неустойчива; стальные корпуса при высокой температуре подвергаются сильному окислению. В лабораторных электролизерах получали слитки неодима массой 150...200 г. На основании результатов эксперимента рассчитан и изготовлен электролизер с объемом электролита 15 л.

Исходя из полученных технологических показателей сделан проект участка получения неодима производительностью 10 т/год и определены финансово-экономические показатели: при ставке рефинансирования 25 % срок окупаемости составит 4,9 лет; целевая цена составила 314,95 р/кг, что позволит производству быть конкурентноспособным.

Результатом исследования процесса электрохимического получения неодима и сплава неодим – железо из оксидно-фторидных систем является:

- разработка механизма протекания электродных реакций;

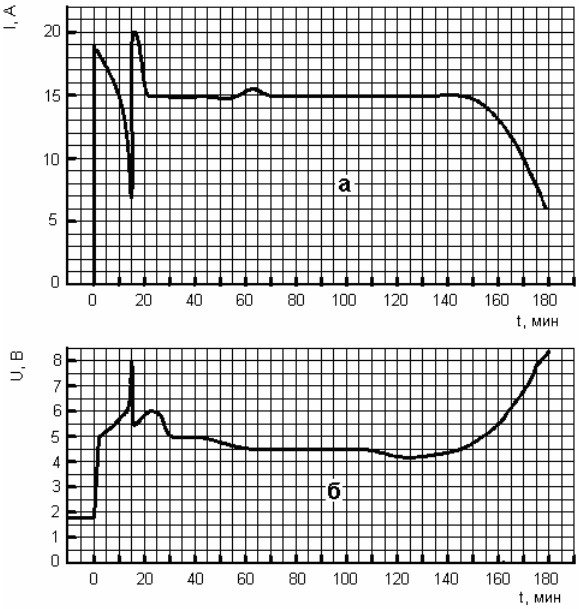

Рис. 7. *Зависимость от времени: а) тока; б) напряжения*

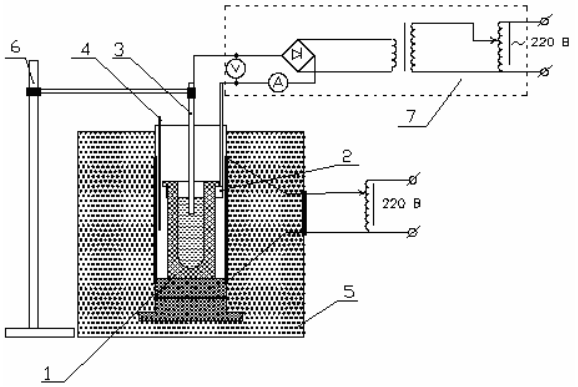

Рис. 8. *Схема экспериментальной установки: 1) тигель, 2) токоподвод, 3) катод, 4) хромель-алюмелевая термопара, 5) муфельная печь, 6) штатив, 7) источник постоянного тока*

- получение вольтамперных зависимостей процесса электролиза из расплавов, содержащих фториды лития, неодима и оксида неодима;
- определение значения выхода по току неодима;
- определение оптимальных технологических параметров: плотности тока, температуры, состава расплава;
- оптимизация конструкций электролизеров;
- изготовление опытно-промышленного электролизера;
- разработка аппаратурно-технологической схемы процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульгач Н.И. Современный уровень производства и перспективы развития постоянных магнитов // Аналитический обзор. НПО «Магнетон». – Владимир, 1992. – 216 с.
2. http://www.giredmet.ru/Obzory/7.05.03-2.html
3. Гребнев В.А., Дмитриенко В.П., Макасеев Ю.Н., Шаповал В.Ю. Электролитическое получение неодима // Металлургия цветных и редких металлов: Матер. II Междунар. конф. В 2-х томах. – Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. – Т. 2. – С. 283–286.
4. Федоров П.П. Фазовые диаграммы систем из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Современные неорганические фториды: Сб. трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003. Новосибирск: ИНХ СО РАН и ОАО «НЗХК», 2003. – С. 265–270.
5. Пат. 2574434 Франция. МКИ С25С 1/22, 7/00. Электролитический способ производства РЗМ и устройство для его осуществления / Sato Turtelli. 1987.
6. Анисимов Д.Д., Житков С.А., Терентьев Г.А и др. Получение железо-неодимовой лигатуры электролизом в солевых расплавах // Сб. докл. 5-ой научно-техн. конф. Сибирского химического комбината. – Северск: НИКИ, 1999. – С. 45–53.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 669.871.5

ОРГАНИЗАЦИЯ ОБРАЩЕНИЯ ФАЗ В ГАЛЛАМНО-ОБМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Д.Г. Видяев

Томский политехнический университет
E-mail: vidyaev@phtd.tpu.edu.ru

Исследованы стадии обращения фаз при разделении щелочных металлов методом химического обмена в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH. Разработаны и испытаны опытные лабораторные установки для прерывистого и непрерывного получения галламы лития в расплавах металлов. Показана возможность реализации многократного процесса разделения щелочных металлов галламно-обменным методом в насадочных колоннах.

Введение

Одним из перспективных методов разделения и очистки веществ является метод химического обмена, т. к. он не требует затрат энергии на проведение непосредственно процесса разделения. Наиболее технологичной из всех систем для разделения элементов данным методом является система газ-жидкость. Однако многие элементы Периодической системы, в частности ряд щелочных металлов, не имеют газообразных соединений [1]. Разделить эти элементы методом химического обмена можно с использованием системы жидкость-жидкость. Одной жидкостью является, как правило, водный раствор соли щелочного элемента, в качестве второй жидкости используется амальгама. Амальгамно-обменный метод разделения имеет существенный недостаток, поскольку он использует в больших количествах высокотоксичную ртуть. Нами предложена замена высокотоксичных амальгам, используемых в процессах обменного разделения и очистки щелочных металлов, на экологически безопасные соединения галлия со щелочным металлом – галламы [2].

При разделении щелочных металлов (Li, Na, K) галламно-обменным способом в системе галлама лития – водный раствор гидроксида натрия (калия) протекает реакция обмена

$$LiGa+MeOH \leftrightarrow LiOH+MeGa,$$

где Me – натрий или калий.

Параллельно данной обменной реакции происходит разложение интерметаллического соединения (галламы) по реакции

$$MeGa+H_2O \rightarrow MeOH+Ga+1/2H_2, \qquad (*)$$

при этом щелочной металл переходит в раствор. Если скорость разложения галламы выше или равна скорости элементного обмена в рассматриваемой системе, то разделить в ней щелочные металлы невозможно. Поэтому нами были проведены исследования кинетики указанных процессов в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH в интервале температур 40...80 °С [3]. Установлено, что скорость процесса обмена примерно в 40...70 раз превышает скорость процесса разложения галламы в исследованном интервале температур, следовательно, можно утверждать, что в этих системах возможно многократное умножение единичного эффекта разделения.

Для реализации многократного процесса разделения щелочных металлов галламно-обменным методом в насадочных колоннах необходимо рассмотреть вопросы организации противотока обменивающихся фаз и их обращения. Возможность организации противотока фаз и необходимые для этого условия показаны в работе [4]. Данная статья посвящена изучению организации обращения обменивающихся фаз в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH.

Процесс обращения фаз включает в себя две стадии перевода металла: 1) из фазы галламы в раствор гидроксида – разложение галламы; 2) из раствора гидроксида в галламу – получение галламы.