

# 氧化镨熔盐电解过程预还原反应的研究

姜银举<sup>1</sup>, 解 萍<sup>2</sup>, 郭海涛<sup>3</sup>, 徐掌印<sup>1</sup>

- (1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010;
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;
3. 包头瑞鑫稀土金属材料股份有限公司, 内蒙古 包头 014030)

**摘 要:** 本文通过物料的差热-热重分析、高温反应实验以及产物的 x 射线衍射结构分析, 研究了  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  高温热稳定性、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  的高温反应特性。在此基础上, 探讨确定了  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在电解槽内熔盐中主要的预还原反应。

**关键词:**  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; 熔盐电解; 预还原

中图分类号: TF111.52\*2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2010)04-0063-03

氟化物体系 ( $\text{REF}_3 - \text{LiF}$ ) 稀土氧化物熔盐电解法是制取稀土金属及其合金的主要方法。高价稀土氧化物与三价稀土氧化物电解反应的阴阳极过程相同, 阴极发生的都是  $\text{RE}^{3+}$  还原过程<sup>[1,2]</sup>, 而高价稀土氧化物在熔盐中的溶解过程有所不同, 溶解过程同时伴随着稀土元素由高价还原为三价的过程, 但其基础研究工作明显不足。高价稀土氧化物预还原过程的存在严重影响熔盐电解技术经济指标, 对于 3000A 规模的熔盐电解过程, 氧化铈与氧化钕比较, 电解槽寿命短 70% 左右, 单位金属电耗、阳极消耗分别增加 20% 左右; 氧化镨熔盐电解技术经济指标则略低于氧化钕的指标, 明显优于氧化铈的指标。氧化铈、氧化镨电解技术经济指标的差异说明其预还原过程不同。

针对高价稀土氧化物熔盐电解过程预还原反应展开了系列研究工作, 前期研究确定了氧化铈在其氟化物熔盐体系中的预还原反应<sup>[3]</sup>, 并进行了反应的冶金热力学分析<sup>[4]</sup>。在此基础上, 开展了氧化镨电解过程中预还原反应的研究工作, 为稀土氧化镨熔盐电解技术水平的进一步提高提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及设备仪器

实验原料:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 纯度 99.9%;  $\text{PrF}_3$ , 由  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

采用 HF 气体高温氟化法制备; 高纯石墨粉, 纯度 99.9%。

热重-差热分析仪器: NETZSCH - STA - 449C 型热重-差热联用仪。

高温反应设备: 50kW 真空碳管炉。

### 1.2 实验方法

实验内容包括  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  的高温热稳定性及  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  的高温反应特性。

首先进行物料的差热-热重分析。分析条件: 室温 ~ 1000℃, Ar 气气氛, 升温速度 10℃/min。

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  和  $\text{PrF}_3$  按摩尔比 1: 3 配料,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{PrF}_3$  和 C 按摩尔比 1: 3: 2 配料(反应生成  $\text{PrOF}$  的化学计量)。物料混合均匀后、压制成块, 分别进行差热-热重分析和高温反应实验。

在差热-热重分析的基础上, 进一步在 50kW 真空碳管炉内进行物料的高温反应实验。实验条件: 温度 1000℃, 保温 90min, Ar 气气氛。

高温反应产物通过 x 射线衍射结构分析确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 高温热稳定性

图 1 是  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  的差热-热重分析曲线。从该图

收稿日期: 2009-10-30

基金项目:

作者简介: 姜银举(1965-), 男, 内蒙古土默特左旗人, 硕士, 教授; 研究方向: 稀土冶金。

可知,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在其电解温度(1000℃)以前, 会发生分解反应。

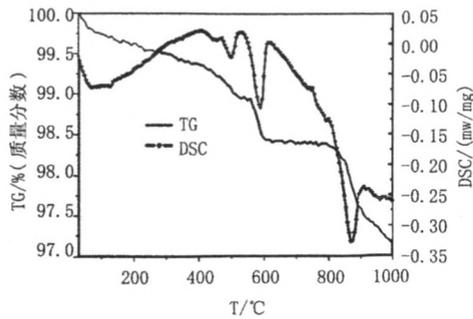


图 1  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在 Ar 气氛下的差热 - 热重曲线  
Fig. 1 TG - DSC plots of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  in Ar

图 2 为  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  高温热分解产物的 XRD 分析结果。由图谱说明  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在 1000℃ 之前分解, 最终分解为  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 。图 1 结合计算可知,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  高温热分解实验失重率为 4.0%, 与其理论失重率 3.8% 接近; 分解产物变为浅绿色 ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  为黑褐色), 是三价钺的特征颜色。

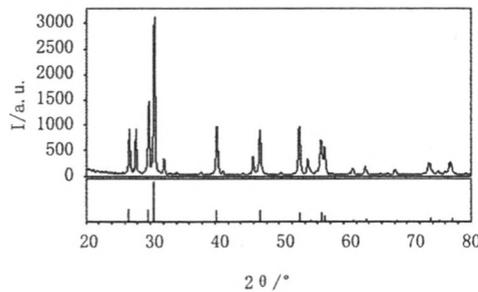


图 2  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  热分解产物的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the thermolysis product of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

### 2.2 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$ 的高温反应特性

图 3 和图 4 分别是  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  的差热 - 热重分析图线。

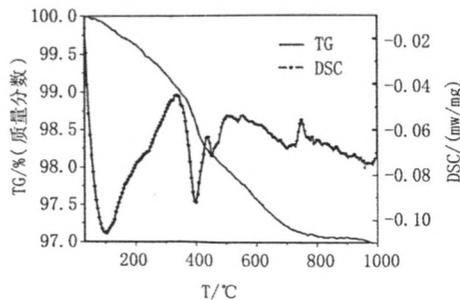


图 3  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  在 Ar 气氛下的差热 - 热重图线  
Fig. 3 TG - DSC plots of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  in Ar

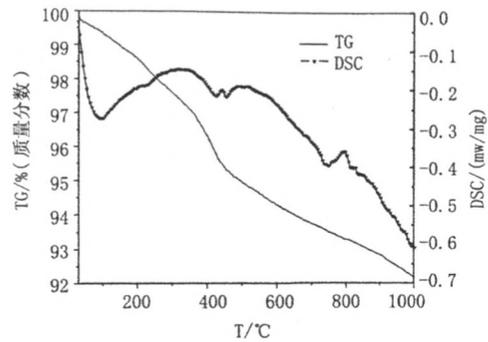


图 4  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  在 Ar 气氛下的差热 - 热重曲线  
Fig. 4 TG - DSC plots of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  in Ar

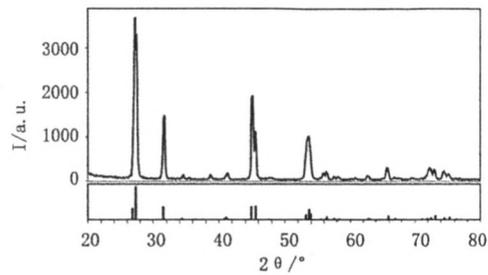
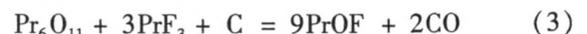


图 5  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  高温反应产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of products of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  reacted with  $\text{PrF}_3$

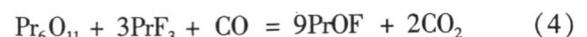
表明升温过程有明显的失重和热效应变化, 说明发生了化学反应, 高温反应产物颜色浅绿色, XRD 结构分析证明化学反应生成了  $\text{PrOF}$ 。  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  与  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  体系高温反应产物的 XRD 结构分析结果相同, 所以只给出了  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  高温反应产物的分析结果。

### 2.3 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 在电解槽内熔盐中的预还原反应探讨

依据本实验研究结果,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在电解槽内熔盐中存在以下预还原反应:



稀土氧化钺连续电解生产过程中, 阳极反应不断产生  $\text{CO}/\text{CO}_2$  气体,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  气体与  $\text{PrF}_3 - \text{LiF}$  熔盐形成了气 - 液均相体系, 结合氧化钺的预还原研究<sup>[2]</sup>, 熔盐中还可能存在以下预还原反应:



氧化钺加入  $\text{PrF}_3 - \text{LiF}$  熔盐表面后, 其预还原

反应究竟以哪个反应为主,则应考虑反应的动力学条件。

当氧化镨在熔盐表面未与熔盐充分接触状态下,发生的分解及预还原反应分别为(1)或(5),考虑到反应(5)涉及到CO的扩散阻力,此时预还原反应以(1)为主。

当氧化镨在熔盐表面与熔盐充分接触状态下,发生了其它的预还原反应,反应(4)同样涉及到CO的扩散阻力,而反应(3)须有固态碳参与,只能在石墨坩埚或石墨阳极表面进行,此时预还原反应以(2)为主。

因此,氧化镨加入  $\text{PrF}_3 - \text{LiF}$  熔盐表面后,其预还原反应以(1)和(2)为主。

张小联等人<sup>[2]</sup>在氧化镨的电解中观察发现:(1)当黑色  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  加入电解质后,随电解气体带出的氧化镨粉尘已变成浅绿色,是  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  的颜色。(2)漂浮在熔盐表面的  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  有“着火燃烧”的现象发生。这些现象佐证了本论文观点。

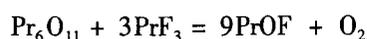
氧化镨与氧化铈的高温稳定性差异较大,造成氧化镨的预还原反应明显区别于氧化铈的预还原反应( $2\text{CeO}_2 + \text{CeF}_3 + \text{C} = 3\text{CeOF} + \text{CO}$ ),导致氧化镨和氧化铈生产过程石墨材料消耗差异明显。

### 3 结论

1.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  热稳定性差,在高温下会分解为  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 。

2.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  在高温下均可反应生成  $\text{PrOF}$ 。

3.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  在电解槽内熔盐中主要的预还原反应为:



参考文献:

- [1] 徐光宪主编. 稀土(中册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:164-171.
- [2] 张小联,赖华生. 金属镨电解制备反应机理浅析[A]. 中国稀土学会第四届学术年会论文集[C]. 北京,中国稀土学会,2001:212-215.
- [3] 姜银举,郭海涛,焦伟利,等. 氧化铈熔盐电解过程预还原机理的研究[J]. 中国稀土学报 2009,27(专辑):50-53.
- [4] 姜银举,郭海涛,焦伟利,等. 氧化铈熔盐电解过程预还原反应的冶金热力学分析[J]. 稀土. 2010.,31(2):28-30.

### Research on Pre-reduction Reactions of $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ in Fused-salt Electrolysis Process

JIANG Yin-ju<sup>1</sup>, XIE Ping<sup>2</sup>, GUO Hai-tao<sup>2</sup>, XU Zhang-yin<sup>1</sup>

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

3. Baotou Rewin Rare Earth Metal Co., Ltd, Baotou 014030, China)

**Abstract:** The stability of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and the reactivity of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3$  and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{PrF}_3 - \text{C}$  at high temperature were researched by TG - DSC analysis, high temperature experiments and XRD analysis, and the pre - reduction reactions of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  in molten - salt electrolysis cell were determined.

**Key words:**  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , fused - salt electrolysis, pre - reduction