

熔盐电解法制备稀土金属技术研究进展

刘玉宝*, 陈国华, 于 兵, 黄海涛, 张全军, 张文灿

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:综述了熔盐电解法制取稀土金属技术的发展历程,总结了我国稀土熔盐电解过程基础研究、槽型、节能减排、自动化研究以及产品开发方面的研究进展,并从完善应用基础研究、新槽型及配套工艺开发、新产品开发三个方面展望了稀土熔盐电解未来的发展趋势。

关键词:稀土;熔盐电解;研究进展;氟化物;氯化物

中图分类号:TF803.1

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2021)05-0133-11

随着科学技术和工艺手段的不断进步,有着“新材料之母”之称的稀土元素被应用于越来越多的高新技术领域。现在,稀土金属及其合金在海、陆、空一些尖端装备以及电子、轻工、新材料、新能源等领域扮演着重要的角色。据稀土行业协会统计数据显示,2003年全国的稀土金属需求量仅为1万吨,而到2020年,全国稀土金属需求量已经超过10万吨。制取稀土金属的主流方法包括熔盐电解法和热还原法两种,熔盐电解法适用于熔点低、蒸气压低的稀土金属(合金),具备连续生产、产率高、成本低以及废渣少等优点;热还原法根据还原剂种类又可细分为钙热还原和镧热还原法。热还原法为间断生产,产率较低且加工成本相对较高。目前,熔盐电解法制取稀土金属或稀土合金的比例占到95%以上。

1 熔盐电解法制取稀土金属技术的发展历程

1.1 氯化物熔盐体系电解法制取稀土金属发展历程

W Hillebrand 和 T Norton 于 1875 年首次以瓷坩埚作为盛装电解质容器,铁棒作为阴极,成功采用 $\text{CeCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ 熔盐体系电解法制备了液态稀土金属,但并未全面报道电流效率等参数^[1-5]。

实验最初由于没有找到合适的阴极以及坩埚材料,科研工作者使用了碳材料作为阴极并利用石墨坩埚直接盛放电解质及金属,由此制备得到稀土金属碳化物,碳化物形成使得电解质粘度增大,不利于电解的连续稳定进行。实验的具体情况如表 1 所示。直到 1931 年, Billy 和 Trombe 利用碳坩埚盛

收稿日期:2019-06-12

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2016MS0527);白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室自主项目(2019Z2055);内蒙古自治区科技重大专项(ZDZX2018032);中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司科技计划项目(BFXT-2020-D-0012)

作者简介:刘玉宝(1983-),男,内蒙古赤峰人,高级工程师,主要从事稀土火法冶金研究,E-mail:liuyubao1985@126.com。

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202105017

装电解质兼作阳极,钼筒作为阴极,石英坩埚作为金属接收器,制取了低杂质的稀土金属^[6]。随后经过大量的科学试验后发现钨棒可作为理想阴极,且发现氧化铝坩埚也是较为合适的金属接收器材料之一。随着科研工作者对氯化物电解制取稀土工

艺的不断完善,稀土熔盐电解产业化技术也逐步发展。1940 年,奥地利赖巴赫公司(Treibacher)实现了 2300 A 规模氯化物体系电解制取稀土金属的工业化生产,电解原料为无水氯化物,电流效率可达 70%左右。

表 1 国外氯化物熔盐体系熔盐电解技术发展情况

Table 1 The development of melting salt electrolytic technology for chloride melting salt system in foreign countries

实验时间	实验人员	电解槽结构	存在问题
1902 年	Muthmann, Hofev, Weiss	水冷铜容器做坩埚,阴阳极均为碳棒	有碳阴极带入的碳化物 ^[2]
1911 年	Hirsch	石墨作容器	有碳阴极带入的碳化物 ^[3]
1918 年	Hicks	阴阳极均为石墨,金属接收器采用氧化铝坩埚	金属碳含量有所降低 ^[4]
1923 年	Kremer	碳棒作阳极,铁坩埚盛放电解质并作阴极	形成稀土铁合金 ^[5]

我国于 20 世纪 60 年代开始研究稀土熔盐电解技术,最初主要研究熔盐体系的物化性质,鲁化一采用最大气泡压力法测定了 RECl₃-KCl-NaCl 体系的表面张力,并对该体系的密度进行了计算^[7]。魏绪钧、徐秀芝^[8,9]等针对氯化物体系中稀土金属的溶解度进行研究,发现适量的 CaF₂ 可有效降低稀土金属的溶解损失,并确定 CaF₂-RECl₃-KCl 体系为较合理的电解质体系。杨倩志、唐定骧、刘文淮等开展了氯化物体系熔盐电解法制取镧、铈、镨单一稀土金属和混合稀土金属的研究。1974 年,标志着产业化技术的万安培氯化物体系稀土电解槽在上海跃龙化工厂建成,当时国内稀土氯化物电解槽的规模大都在 2000 A。

氯化物体系稀土电解工艺优点是电解过程温度低、氯化物电解质价格低廉、槽体和电极材质易选择等,但由于原料易吸潮、熔体蒸气压高、稀土金属收率低、能耗高、尾气污染环境等问题严重制约了氯化物电解的发展。2010 年,国家工信部发布文件淘汰了稀土氯化物电解制取金属工艺。

1.2 氟化物-氧化物熔盐体系电解技术发展历程

Muthmann 在 1902 年提出了氟化物-氧化物熔盐体系电解制备稀土金属技术,但是氟化物较高的熔点使得该方法研究受限。五年后,Muthmann 和

Scheidemandel 尝试在电解质中加入氟化钠和氟化钾降低电解质的熔点,但并未取得预期效果^[10]。Marrhes 和 Krause 两位科技工作者在研究过程中发现氟化锂加入电解质中能够降低熔点,加入氟化钡能够起到稳定电解质作用^[11]。1951 年,Gray 首次利用氟化物体系电解氧化物制取了金属铈(纯度 99.7%~99.8%),采用的电解质组成为 60.8% CeF₃-26.9% LiF-12.3% BaF₂。电解槽槽型为:外加热的石墨坩埚盛放电解质,石墨作为阳极,钼作为阴极以及用于接收金属的钼坩埚,据报道,该实验的稀土金属收率约为 77%。20 世纪 60 年代至 70 年代,美国矿务局 Morrice、Henrie 和 Wong 对氟化物体系电解氧化物制取稀土金属技术做了大量研究工作。以石墨坩埚作为容器,石墨炭块为阳极,钼棒或者钨棒作为阴极,首先电解制取熔点较低的金属镧和铈,在顺利制备金属后,研究了不同配比的电解质对于电解反应及结果的影响。1960—1962 年 Morrice 采用 73%CeF₃-15%LiF-12%BaF₂ 和 60%LaF₃-27%LiF-13%BaF₂ 体系分别在 817 ℃、850 ℃ 条件下电解金属铈和镧的百安级实验,电流效率 57%^[12]。随后 Henrie 和 Shedd 分别对 LaF₃-LiF-MgF₂、48% LaF₃-25% LiF-27% BaF₂ 两种体系在 950 ℃~1000 ℃ 条件下进行电解实验研究^[13]。

Shedd、Marchant 以及 Henrie 在电解法连续制取稀土金属方面做了大量研究工作,获得电解质最佳配比为:63% CeF_3 -21% LiF -16% BaF_2 ,电极布置为9个钼棒阴极围绕一个石墨阳极筒。电解温度为850℃,电流为785 A,槽电压为8.5 V。电解槽连续运行了3天,得到金属约12 kg。之后,Morrice 和 Henrie 成功的制备出了金属 Pr、Nd 以及 Pr-Nd 混合金属。

随着电子技术的高速发展,Nd-Fe-B 磁性材料被应用于越来越多的领域,导致金属 Nd 及 Pr-Nd 合金的需求量日益增加,同时催化了氟化物-氧化物体系电解制取稀土金属技术的快速发展。1975 年美铝公司建造了 20 kA 氧化物电解槽生产混合稀土金属。日本三德金属工业公司也实现了金属钕镧、混合稀土金属的规模生产。

我国氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土金属及合金的研究始于 20 世纪 70 年代,主要包括包头稀土研究院、北京有色金属研究总院和长春应用化学研究所等单位^[14,15]。早期由于稀土氟化物的强腐蚀性而难以找到合适的容器材料而阻碍该方法的发展,直到 1984 年,包头稀土研究院最早解决了电解槽材料以及槽型结构等问题,该方法得到了迅速发展。70 年代至 80 年代末期,我国的研究内容主要集中在电解槽材料以及槽型结构,而产品多为低熔点的单一稀土金属。1974—1986 年包头稀土研究院(原包头冶金研究所)采用氟化物体系电解氧化物制取了 La、Ce、Pr、Nd 等系列产品,电流效率也从 60% 提高到 80% 以上,金属收率达到 85%~95%^[16]。

上述方法电解槽的结构为:石墨坩埚盛放电解质并兼做阳极,直径 6 mm~8 mm 的钼棒为阴极。这样的电解槽电解质流动性好,但是电解质的挥发较为严重,工况波动较大。1984 年,包头稀土研究院率先开发了氟化物体系 3 kA 级金属钕工业电解槽及生产技术,该方法在敞开体系下可实现连续生产。1985 年实现了镧、铈、钕、混合稀土金属的规模生产,并在全国迅速推广。2000 年包头稀土研究院

完成万安培规模电解槽的研制,其后又进行了 25 kA 氟盐体系电解金属钕工艺及配套装备的开发,并于 2002 年完成了万安槽产业化建设。

2 我国稀土熔盐电解技术研究进展

2.1 应用基础研究

随着氟盐体系电解技术的发展,我国科研工作者针对氟盐体系中电解质的粘度、密度、表面张力、电导率等物化性质和电化学行为进行了研究。

吴文远等研究了不同 LiF 、 BaF_2 含量,不同温度下, Nd_2O_3 在 LiF - NdF_3 - BaF_2 三元电解质体系中的溶解度,在 800℃~900℃ 范围内,氧化钕在(20%~30%) LiF -(5~10) BaF_2 - NdF_3 熔体体系中溶解度为 7~10% (质量分数),同时发现 5% 含量的 BaF 稳定电解质的效果最佳^[17]。陈建设、魏绪钧、刘奎仁、徐秀芝等研究了 NdF_3 - NaF - LiF 熔体的电导率和初晶温度,研究发现 NaF 可以部分替代 LiF 作为电解法制备金属钕的电解质。同时对 NdF_3 - LiF - Nd_2O_3 系熔盐的密度进行了测定,得出熔盐密度与 NdF_3 含量、温度的回归方程 $p = -4.112 \times 10^{-4}c^2 + 0.137c + 4.134 \times 10^{-4}t - 1.5 \times 10^{-5}ct - 3.817$ ^[18,19]。张志宏、梁行方、王小青对镧热还原法制备稀土金属过程机理、氟盐体系电解法制备金属钕阴极过程、 REF_3 - LiF - BaF_2 三元体系的电导率等进行了研究^[19~21],确定了阴极过程主要受扩散控制^[20,21]。胡宏伟等采用 CVCC 法测定 NdF_3 - LiF - Nd_2O_3 三元体系电导率,获得了电导率关于温度和熔盐组成的线性回归方程为 $k(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = -2.111 + 0.005323 t(^\circ\text{C}) + 0.03220w_{\text{LiF}}(\%) - 0.1023w_{\text{Nd}_2\text{O}_3}(\%)$ 。^[22]从方程中可以看出,升高温度或添加氟化锂都会对电导率起到有益作用,增加 Nd_2O_3 含量会导致熔盐电导率的大大下降。

随着电化学测试手段的不断完善,诸多有意义的研究成果不断的涌现。陆庆桃等采用 CV 法和重差法研究了氧化钕在电解过程中的阴极行为,并研究了影响钕在电解质中溶解损失的影响因素。^[23]赵立忠等研究了氟化物体系中 Y^{3+} 在阴极的电化学还

原行为, 确定了 Y^{3+} 的还原过程主要受扩散控制^[24]。刘奎仁等研究了钇电解槽中的阳极过电位, 结果显示阳极过电位与阳极电流密度成正比, 与温度成反比^[25]。王桂华等选用 CV 和 CA 两种电化学手段测对体系为 LiF-NaF39% (摩尔分数) 的碳电极上的阳极行为进行研究。结合 CA 测试结果, 从 CV 曲线上发现两个峰, 分析得出为 O^{2-} 先放电, F^- 后放电, 随着 F^- 放电, 有明显的阳极效应产生^[26]。贺友

多、刘中兴、伍永福等采用数值模拟与计算分析的手段对稀土电解槽的电场、温度场、磁场、流场、阳极气泡行为、气液两相流、槽电压分布等进行了研究, 为稀土电解槽槽型的优化提供了理论依据。^[27~30]

2.2 槽型及自动化研究进展

稀土电解槽的槽型结构根据温度、规模、阴阳极配置等可细分为以下几种(见表 2)。

表 2 稀土电解槽槽型划分表
Table 2 Types of rare earth electrolytic cell

划分依据	槽型	特点
温度	高温电解槽	温度高于 1100 ℃, 可用于制备 Gd 等高熔点稀土金属及其合金。
	低温电解槽	温度一般<1100 ℃, 可用于制备镧、铈、镨、钕及镨钕合金等低熔点稀土金属及其合金。
规模	1 kA~8 kA	一般为圆形电解槽, 石墨坩埚为一体结构。
	10 kA~15 kA	一般为方形电解槽, 石墨坩埚为拼接形式。
阴阳极配置	上插阴阳极	阴、阳极在电解槽上部布置
	底置阴极	阴极在电解槽底部, 阴极可以为固态阴极或稀土金属、稀土合金液态阴极

目前国内工业生产使用的电解槽大部分都是上插阴阳极敞开式电解槽, 电流一般为 6 kA~8 kA, 10 kA~15 kA 规模电解槽只有在中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司、西安西骏新材料有限公司等少数单位应用。6 kA~8 kA 稀土电解槽投资低、设备简单见效快, 适合生产市场需求量小的产品。10 kA~15 kA 稀土槽型容量大、热稳定性高、集中收尘便利、便于实现自动化控制、金属质量一致

性好、电解槽寿命长(见图 1)。有研稀土新材料股份有限公司、包头稀土研究院和赣州晨光稀土新材料股份有限公司等单位对底置阴极稀土电解槽进行了研究, 研究发现采用底置阴极电解制备稀土金属可大幅降低槽压, 实现较高的电能效率, 降低电耗, 同时可以大幅度提高阳极利用率, 降低石墨单耗, 降低加工成本, 节能减排潜力大, 但目前尚未实现工业生产。

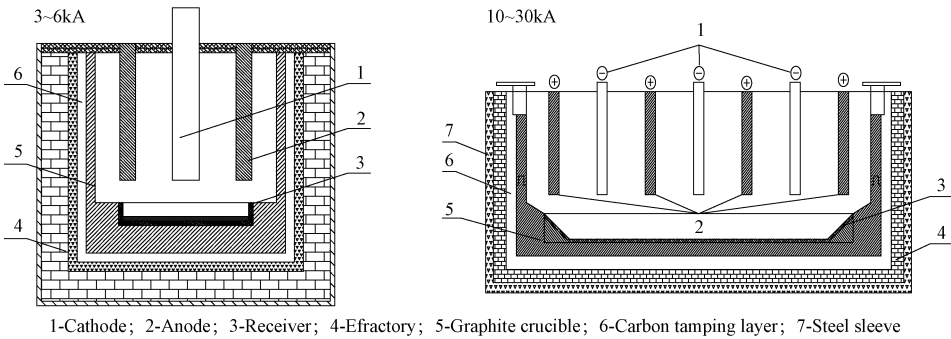


图 1 现行常用稀土工业电解槽

Fig. 1 Commonly used large-scale rare earth electrolytic cell

与铝电解槽相比,稀土电解槽的自动化水平仍有较大的提升空间,所以我国许多科技工作者一直在努力。包头稀土研究院成功研制了自动加料系统、稀土铁合金阴极自动升降系统,现已在工业生产中应用。齐怀宇、王小青、马洪军、徐卫一等对电解过程出金属装置及工艺进行研究,研制了实验型稀土金属出金属装置,装置采用真空吸铸原理,利用金属管将熔态金属液体吸铸铸锭中^[31~35]稀土熔盐电解过程实现自动化控制可以极大避免人为因素的干扰,也可以大幅提高工作效率,降低生产成本,与此同时还可以使稀土电解的工艺过程更加稳定,进而提高稀土收率和产品质量。

2.3 节能减排技术研究

近年来,国内稀土企业以及科研院所对稀土氟化物电解的节能减排技术做了大量研究工作,也取得了令人满意的研究结果。譬如对槽型及工艺制度的优化,通过降低阴阳极的电流密度、温度、电解质中氧化物浓度精准控制等措施提高电能效率;对电解整流设备进行升级,近年来,直流电源基本完成了由可控硅到 IGBT 的转型,优点是降低管压降,进而提高交直流转换率及整流稳定性和可控性;母排短网、阴极升降机构、阳极卡具的优化,使截面电流密度的降低、电接点数量减少;另外铜焊、铜钨(钼)钎焊的应用也进一步降低了结构压降。

氟化物体系熔盐电解过程产生的粉尘可分为原料粉尘(稀土氧化物)和挥发粉尘(氟化稀土、氟化锂等)两种,电解尾气中主要包括含氟气体和二氧化碳。粉尘一般采用布袋除尘或烧结板除尘等方式;含氟尾气的处理主要包括干法和湿法两种,干法主要采用活性炭、活性氧化铝、分子筛、硅胶、硅藻土、沸石等吸附剂将氟固定;湿法主要采用水,稀土、钠、钙等盐类对含氟尾气进行喷淋吸收^[36,37]。随着节能减排技术不断发展,稀土电解过程固体废弃物、粉尘、废气已经能够得到较好的回收,各项指标达到国家标准,见表 3。

表 3 稀土电解行业排放指标

Table 3 The emission targets of rare earth electrolysis industry

项目	节能减排指标	国家标准
烟尘排放	≤30 mg/m ³	≤50 mg/m ³
氟排放	≤3 mg/m ³	≤5 mg/m ³
固体物回收	粉尘回收 0.3%;抛丸机粉尘回收 0.1%; 废渣回收 1%;石墨残极率大幅降低。	

2.4 产品开发

近年来,随着先进材料的快速发展,作为基础材料的稀土合金及其制取技术也得到了发展。稀土合金常规制备技术包括混熔法、热还原法和熔盐电解法。与其他两种方法相比熔盐电解法由于具有流程短、能耗低、易于连续生产的等优点被广泛应用。究其原因主要有两点:第一,由于中重稀土的熔点高,用常规电解槽不能制备单一稀土金属,而稀土合金的熔点能够符合电解槽要求;第二,先进材料制备方法的改进,推动了稀土中间合金需求及研发进程,如镨钕镓、镨钕钒、钪铁合金钪镍合金的开发和利用能够降低 NdFeB 磁性材料、贮氢材料的原料成本。具体研究进展见表 4。

3 稀土熔盐电解技术未来发展趋势展望

3.1 完善熔盐电解应用基础研究

目前,对于稀土熔盐电解过程中的诸多问题还未进行深入的研究,例如稀土金属及合金电解过程电化学机理、熔盐物理化学性质、电解槽数值模拟等。通过进一步对电解过程的应用基础研究,更加深入了解稀土熔盐电解过程中金属生成、各因素相关影响机制,更有效直接的控制工艺参数,探索低碳绿色的稀土金属及其合金制备技术。另外,先进材料的发展对稀土金属纯度提出更高要求,以便提高材料性能,因此需研究提高电解产品的附加值的新技术,如固态电迁移法(SSE)深度提纯技术,离子液体、熔盐电脱氧(FFC)低温电解技术等^[38~40]。

表 4 我国稀土合金研究进展

Table 4 The research progress of rare earth alloys in China

合金类型	研究进展
中重稀土铁合金	李炜、颜世宏、雷杰兵、赵飞等 ^[41~44] 对研究了熔盐电解法制备镨铁、钆铁、钕铁合金技术。包头稀土研究院研究了熔盐电解法制备镧铁、铈铁、钕铁等轻稀土铁合金技术。目前,上述合金已经实现了工业化生产。 包头稀土研究院开展了电解法制备稀土镁合金工业化试验研究。中国科学院长春应用化学研究所开展了液态镁阴极熔
稀土镁中间合金	盐电解制备稀土合金的研究。邓伟平、李宗安、彭光怀等 ^[45~49] 对研究了氟化物熔盐体系电解法制备 Y-Mg、Gd-Mg 合金技术。
稀土铝中间合金	郭瑞等研究了在冰晶石体系中电解制备 Al-Sc 合金的工艺技术;颜世宏等提出了一种在 $\text{REF}_3\cdot n\text{NaF}\cdot \text{AlF}_3\text{-LiF}$ 体系中采用高阴极电流密度制备高稀土含量铝合金的方法 ^[50,51] 。
镨钕基中重稀土中间合金	张志宏、王小青等对熔盐电解法制备镨钕镓(Dy 含量 6%~8%,质量分数)、镨钕钆(Gd 含量 10%~20%,质量分数) ^[52~54] 进行了研究并实现了工业化生产。李红卫、颜世宏等 ^[55] 也进行了稀土合金试制研究,包括钕及镨钕基中重稀土金属合金。

3.2 稀土电解槽槽型工艺及配套装备的开发

氟化物体系熔盐电解槽虽然取得了长足的发展,但规模小,能耗高,自动化程度不足依旧是稀土电解产业存在的共性问题。目前,多数的稀土电解产品的能耗约为 7~8 kW·h/kg 金属,电能利用率不足 20%,而铝电解电能利用率可达 47%~50%^[56]。稀土电解过程的自动化程度较低:主要表现在第一,出炉方式基本均为人工出炉,该方法不仅增大槽体的热损失,也缩短了有效电解时间;第二,加料方式有人工加料和加料机两种方式,这两种方式均不能保证加料的均匀性,这对电解过程稳定顺行及产品的质量均有不同程度的影响;第三,炉温的控制一般采用热电偶以及红外测温装置,或者通过工人实际经验进行判断,无法做到对电解槽炉温的实时监控;第四,产品成分检测还在实验室内进行,若能在线监测,则能在某一炉次产品质量出现较大波动时,准确、及时的调整炉况,提高合格率。综上所述,未来新型电解槽的研发应向大型化、自动化、节能化、智能化以及绿色化方向发展。

3.3 新产品开发

目前的稀土产品多数为传统金属、合金产品、氧化物。稀土选矿分离企业提供的产品均为稀土氧化物为主,而下游的稀土电解企业对稀土氟化物也有一定需求。目前电解企业需对稀土氧化物进行氟化,造成能源的浪费。因此,选矿分离企业可

考虑直接制备稀土氟化物技术,不仅可缩短产品的生产流程,也可为下游客户节约成本,提高经济效益。另外,稀土电解企业根据下游客户需求,量身定制稀土合金产品,根据合金产品的特点,开发短流程、低成本熔盐电解技术,提供更高品质、更低成本的定制稀土合金产品^[57]。例如,目前的 Y-Mg 合金、Y-Al 合金的制备技术均以混熔法为主^[58,59]。导致合金生产成本高,而且产品容易产生偏析,突破熔盐电解一步法制备 Y-Mg(Al)合金技术,降低产品生产成本,改善产品的一致性、稳定性^[60,61],同时要建立产品质量评价标准体系。

参考文献:

[1] Hillebr W, Norton T. Elektrolytische Abscheidung des Cers, Lanthans and Didyms[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1875, 155:633-639.

[2] Muthmann W, Hofer W, Weiss L. Ueber die darstellung der metalle der cergruppe durch schmelzelektrolyse[J]. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1902, 320(2):231-273.

[3] Alcan Hirsch. The preparation and properties of metallic cerium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1911, 120:57-104.

[4] Hicks J F G. The preparation an properties of yttrium mixed metal[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(11):1619-1626.

- [5] Kremers H C, Stevers R. Observations on the preparation and properties of metallic lanthanum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1923, 45(3): 614-617.
- [6] Billy M, Trombe F. Preparation de cerium pur [J]. Comptes Rendus de l Académie des Sciences-Series I-Mathematics (Compt Rendus Acad Sci Math) (Paris), 1931, 193: 421-423.
- [7] 鲁化一, 刘淑兰, 赵连山, 唐定骧. $\text{RECl}_3\text{-KCl-NaCl}$ 体系表面张力和密度的研究 [J]. 稀土, 1983, 4(4): 14-17.
- Lu H Y, Liu S L, Zhao L S, Tang D X. Research of surface tension & density in $\text{RECl}_3\text{-KCl-NaCl}$ molten salt system [J]. Chinese Rare Earths, 1983, 4(4): 14-17.
- [8] 魏绪钧, 徐秀芝, 冯法伦, 杨占平, 陈勇. 稀土金属在氯化物熔体中溶解损失的研究 [J]. 中国稀土学报, 1991, 9(1): 81-83.
- Wei X J, Xu X Z, Feng F L, Yang Z P, Chen Y. Study on loss of rare earth metals in chloride melt [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1991, 9(1): 81-83.
- [9] 魏绪钧, 徐秀芝, 冯法伦. 稀土金属在氯化物熔体中溶解损失的研究 [J]. 稀土, 1990, 11(1): 12-15.
- Wei X J, Xu X Z, Feng F L. Study on loss of rare earth metals in chloride melt [J]. Chinese Rare Earths, 1990, 11(1): 12-15.
- [10] Muthmann W, Scheidemandel J. Ueber die gewinnung der seltenen erdmatalle durch elektrolyse der fluoride [J]. Justus Liebigs Annln Chem, 1907, 355(1): 116-136.
- [11] Matthes F, Krause A. Die abscheidung mit hilfe der schmelzflusselektrolyse [R]. Chem Tech Berl, 1962, 14: 143-146.
- [12] Morrice E, Darrah J, Brown E, Wyche C, Headrick W, Williams R, Knickerbocker R G. Metallurgical laboratory data on reduction and refining of ceric oxide and cerous fluoride to cerium ingot [R]. U. S. Bureau of Mines RI5549, 1960: 2-13.
- [13] Morrice E, Wyche E, Henrie T A. Electrowinning molten lanthanum from lanthanum oxide [R]. U. S. Bureau of Mines RI6263(2), 1-10.
- [14] 包钢冶金研究所电解组. 在氟化物熔盐电解氧化钕制取金属钕 [J]. 稀土与铌, 1974, (3): 34-40.
- Electrolytic Group of Metallurgical Research Institute of Baotou Steel. Preparation of neodymium by electrolysis of neodymium oxide in fluoride melt [J]. Rare Earth & Niobium, 1974, (3): 34-40.
- [15] 包钢冶金研究所电解组. 熔盐电解稀土氧化物制取稀土金属 [J]. 稀土与铌, 1980, (2): 45-52.
- Electrolytic group of Metallurgical Research Institute of Baotou Steel. Preparation of rare earth metal by electrolysis of neodymium oxide [J]. Rare Earth & Niobium, 1980, (2): 45-52.
- [16] 庞思明, 颜世宏, 李宗安, 陈德宏, 徐立海, 赵斌. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展 [J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 440-450.
- Pang S M, Yan S H, Li Z A, Chen D H, Xu L H, Zhao B. Development on molten salt electrolytic methods and technology for preparing rare earth metals and alloys in China. [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(3): 440-450.
- [17] 吴文远, 孙金治, 海力, 高浩军. 氧化钕在氟盐体系中的溶解度 [J]. 稀土, 1991, 12(3): 36-37.
- Wu W Y, Sun J Z, Hai L, Gao H J. The solubility of neodymium oxide in fluoride salt system [J]. Chinese Rare Earths, 1991, 12(3): 36-37.
- [18] 陈建设, 徐秀芝, 黄永春. $\text{NdF}_3\text{-NaF-LiF}$ 熔体的电导率的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1998, 26(4): 28-30.
- Chen J S, Xu X Z, Huang Y C. Study on electrical conductivity of $\text{NdF}_3\text{-NaF-LiF}$ melts [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1998, 26(4): 28-30.
- [19] 刘奎仁, 陈建设, 魏绪钧, 张志宏, 王小青, 谢丽英, 郑天仓, 孔向民. $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ 系熔盐密度的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 28(4): 7-10.
- Liu K R, Chen J S, Wei X J, Zhang Z H, Wang X Q, Xie L Y, Zheng T C, Kong X M. Study on the density of $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ system [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000, 28(4): 7-10.
- [20] 梁行方, 马宏军, 段淑贞, 石青荣, 王新东. 在氟盐体系中钕离子阴极过程的研究 [J]. 稀土, 1999, 20(4):

- 21-23.
- Liang X F, Ma H J, Duan S Z, Shi Q R, Wang X D. Study on the cathode process of neodymium ions in fluoride molten salt [J]. Chinese Rare Earths, 1999, 20 (4): 21-23.
- [21] 李学舜, 冯法伦, 魏绪钧, 徐秀芝. 氟盐体系电解富钕钹合金熔盐电导率的研究[J]. 稀土, 1998, 19(1): 33-35.
- Li X S, Feng F L, Wei X J, Xu X Z. Study on the electrical conductivity of the neodymium alloy melted in the salt bath[J]. Chinese Rare Earths, 1998, 19(1): 33-35.
- [22] 胡宪伟, 王兆文, 高炳亮, 石忠宁. $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ 系熔盐电导率的 CVCC 法研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(9): 1294-1297.
- Hu X W, Wang Z W, Gao B L, Shi Z N. Study on the electrical conductivity of $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ system melts determined by CVCC technique[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2008, 29(9): 1294-1297.
- [23] 陆庆桃, 余仲兴, 颜晓勇. 氧化钹电解的阴极过程及钹的溶解行为[J]. 上海金属(有色分册), 1991, 13(4): 1-7.
- Lu Q T, Yu Z X, Yan X Y. Cathodic process of neodymium oxide electrolysis and dissolution behavior of neodymium[J]. Shanghai Metals (Nonferrous Fascicule), 1991, 13(4): 1-7.
- [24] 赵立忠, 段淑贞, 魏寿昆, 李国勋. 钷离子在氟化物体系中的电化学还原[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 271-273.
- Zhao L Z, Duan S Z, Wei S K, Li G X. Electrochemical reduction of Yttrium Ion in fluorinated object system [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1993, 11(3): 271-273.
- [25] 刘奎仁, 陈建设, 魏绪钧. 钹电解阳极过电位的测定[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 38-41.
- Liu K R, Chen J S, Wei X J. Study of anodic overvoltage in neodymium electrolysis [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2003, 2(1): 38-41.
- [26] 王桂华, 郭小丽, 朱鸿民. 低氧氟化物体系中碳电极上的阳极过程研究[A]. 冶金研究中心 2005 年“冶金工程科学论坛”论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 395-398.
- Wang G H, Guo X L, Zhu H M. Study of anodic process on carbon electrodes in molten lithium and sodium fluorides with low oxide content [A]. Metallurgy Research [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005. 395-398.
- [27] 伍永福, 鞠阳, 刘中兴, 胡永胜, 韩文帅. 稀土电解槽流场-电场耦合数值模拟[J]. 稀土, 2015, 36(5): 76-80.
- Wu Y F, Ju Y, Liu Z X, Hu Y S, Han W S. Numerical simulation of flow field-electric field coupling in rare earth electrolytic cell [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 76-80.
- [28] 刘中兴, 齐素慈. 3kA 钹电解槽流场的数值模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 194-196.
- Liu Z X, Qi S C. Numerical simulation of flow field for 3 kA neodymium electrolytic cell [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2): 194-196.
- [29] 龚志军, 伍永福, 刘中兴, 武文斐. 阳极气泡运动对制钠电解槽内熔盐流场的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014, (10): 24-26.
- Gong Z J, Wu Y F, Liu Z X, Wu W F. Effect of anode bubble movement on molten salt flow field in sodium electrolytic cell [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014, (10): 24-26.
- [30] 刘中兴, 王冠瑞, 伍永福, 胡永胜. 稀土电解槽熔盐润湿性对气泡影响的数值模拟[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2014, 33(10): 1423-1426.
- Liu Z X, Wang G R, Wu Y F, Hu Y S. Influence of molten salt wettability to bubbles numerical simulation in rare earth electrolyzer [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science Edition), 2014, 33(10): 1423-1426.
- [31] 王小青, 张志宏, 陈国华, 齐怀宇. 一种电解槽虹吸出稀土金属装置[P]. 中国: 200520127615. 7, 2007-01-03.
- Wang X Q, Zhang Z H, Chen G H, Qi H Y. A cell siphoned out of rare earth metal device [P]. China:

200520127615. 7, 2007-01-03.
- [32] 马洪军,夏云,赵海营. 4000~6000 A 稀土电解槽专用全自动出金属装置[P]. 中国:201020603885. 1, 2011-06-29.
- Ma H J, Xia Y, Zhao H Y. 4000~6000 A rare earth electrolytic cell for automatic metal device [P]. China: 200520127615. 7, 2007-01-03.
- [33] 徐卫一,张小联,王林生,温惠忠,赖华生,毛建辉,邓佐民,陈丁兴,汤正球. 氟化物体系稀土熔盐电解槽虹吸出炉装置[P]. 中国:01209185. 5, 2002-01-16.
- Xu W Y, Zhang X L, Wang L S, Wen H Z, Lai H S, Mao J H, Deng Z M, Chen D X, Tang Z Q. Rare earth fluoride system molten salt electrolytic cell siphon out device [P]. China: 01209185. 5, 2002-01-16.
- [34] 张小联,胡珊玲,王科军,邓左民,彭光怀,向燕. 稀土金属电解虹吸出炉技术研究[J]. 稀土, 2007, 28(5): 49-51, 63.
- Zhang X L, Hu S L, Wang K J, Deng Z M, Peng G H, Xiang Y. Siphon-casting technology in rare earth electrolysis[J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(5): 49-51, 63.
- [35] 薛娟琴,刘志飞,唐长斌,毕强,赵四军. 高温熔盐电解稀土金属出槽装置及方法[P]. 中国: 201310352311. X, 2013-12-11.
- Xue J Q, Liu Z F, Tang C B, Bi Q, Zhao S J. High temperature molten salt electrolysis of rare earth metal tank device and method of [P]. China: 201310352311. X, 2013-12-11.
- [36] 郑巨根,邹宁,邹旭杰,张荣波,邹永博,邹宇钦,郑奇跃,陈凯泽,张楠楠,陈成. 稀土电解工艺尾气处理系统[P]. 中国:201410321592, 2014-09-24.
- Zheng J G, Zou N, Zou X J, Zhang R B, Zou Y B, Zou Yu Q, Zheng Q Y, Chen K Z, Zhang N N, Chen C. The rare earth electrolysis process of exhaust gas treatment system[P]. China: 201410321592, 2014-09-24.
- [37] 郑天仓,王小青,于兵,侯复生,吕卫东. 一种稀土金属及合金生产过程中的尾气处理方法[P]. 中国: 201310063926. 0, 2013-06-12.
- Zheng T C, Wang X Q, Hou F S, Lyu W D. Exhaust gas treatment method of rare earth metals and alloys in the production process. China: 201310063926. 0, 2013-06-12.
- [38] 张常在. 用 Ca-CaCl₂ 熔盐法和电化学提纯法制备高纯低氧稀土金属钇(Y)的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2005. 50-70.
- Zhang C Z. Study on Preparation of Extra-Low-Oxygen Rare-Earth Metal Yttrium by Ca-CaCl₂ Fused-Salt Method and Electrochemistry Purification Method [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2005. 50-70.
- [39] 王中磊. 熔盐电脱氧法制备稀土金属镨和镱铁合金的研究[D]. 北京:北京科技大学, 2009. 40-80.
- Wang Z L. Study on the Process of Preparing Dysprosium and Dysprosiumferro Alloy by Molten Salts Electrodeoxidation Method [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2009. 40-80.
- [40] 王中磊,唐惠庆,郭占成,蔡卓飞,叶伟,赵志龙. 熔盐电脱氧法制取镱铁合金阴极还原过程的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(z): 171-176.
- Wang Z L, Tang H Q, Guo Z C, Cai Z F, Ye L, Zhao Z L. Study on the cathodic reduction process of preparing DyFe₂ alloy by electrodeoxidation method [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2010, 28(z): 171-176.
- [41] 李炜. 熔盐电解法制取镱铁合金的研究[J]. 江西有色金属, 1999, 13(1): 29-33.
- Li W. Investigations of the preparation of Dy-Fe alloys by molten-salt electrolysis method [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 1999, 13(1): 29-33.
- [42] 颜世宏,李宗安,李振海,李红卫,王志强,陈博雨,栾文洲,王育民,杨起山,赵斌,庞思明,周林. 一种熔盐电解制备钆铁合金的方法[P]. 中国:200610165134. 4, 2008-06-18.
- Yan S H, Li Z A, Li Z H, Li H W, Wang Z Q, Chen B Y, Luan W Z, Wang Y M, Yang Q S, Zhao B, Pang S M, Zhou L. A method of preparation of Ga-Fe alloy by molten salt electrolysis [P]. China: 200610165134. 4, 2008-06-18.
- [43] 雷杰兵. 熔盐电解制取钆、钇与铁的合金的试验研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2009. 14-30.
- Lei J B. Molten Salt Electrowinning Yttrium Gadolinium, and the Experimental Study of Iron Alloy [D].

- Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2009. 14-30.
- [44] 赵飞, 张季艳, 马洪军, 赵海营. 氧化钪电解制备钪铁合金工艺试验[J]. 内蒙古石油化工, 2010, (11): 174-175.
- Zhao F, Zhang J Y, Ma H J, Zhao H Y. Gadolinium oxide electrolytic preparation of gadolinium ferroalloy process test[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2010, (11): 174-175.
- [45] 邓伟平, 曾兴蒂, 池向东. 熔盐电解制取镁钪合金和金属钪[J]. 稀土, 1997, 18(2): 57-60.
- Deng W P, Ceng X D, Chi X D. Process for preparing Mg-Y alloy and yttrium metal by electrolysis[J]. Chinese Rare Earths, 1997, 18(2): 57-60.
- [46] 中国材料研究学会. 2002 年材料科学与工程新进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 6-13.
- Chinese Materials Research Society. New Progress in Materials Science and Engineering In 2002[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003. 6-13.
- [47] 贺圣, 李宗安, 颜世宏, 王志强, 庞思明, 陈博雨. YF_3 - LiF 熔盐体系中氧化物电解共沉积钪镁合金的阴极过程研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 120-123.
- He S, Li Z A, Yan S H, Wang Z Q, Pang S M, Chen B Y. Cathode process in electrolytic codeposition of Y-Mg alloy in molten fluoride[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(1): 120-123.
- [48] 李宗安, 李红卫, 颜世宏, 庞思明, 赵斌, 王志强, 陈博雨, 栾文洲, 周林, 贺圣, 李振海. 一种高稀土含量镁中间合金的制备方法[P]. 中国: 200610075921. X, 2007-10-24.
- Li Z A, Li G W, Yan S H, Pang S M, Zhao L, Wang Z Q, Chen B Y, Luan W Z, Zhou L, He S, Li Z H. Among a high content of rare earth magnesium alloy preparation methods [P]. China: 200610075921 X, 2007-10-24.
- [49] 彭光怀, 郭雪锋, 邱承洲, 韩宝军, 方玲, 张小联. 氟化物熔盐共电沉积制备 Gd-Mg 中间合金研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2010, 35(2): 16-19, 26.
- Peng G H, Guo X F, Qiu C Z, Han B J, Fang L, Zhang X L. Preparation of Gd-Mg master alloy by co-electrodeposition method in fluoride molten salt[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 35(2): 16-19, 26.
- [50] 郭瑞, 曹文亮, 翟秀静, 张明杰, 张延安. 熔盐电解法制备 Al-Sc 应用合金的工艺研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(5): 645-648.
- Guo R, Cao W L, Zhai X J. Preparation of Al-Sc application alloys by molten salt electrolysis method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(5): 645-648.
- [51] 颜世宏, 李宗安, 李红卫, 庞思明, 于敦波, 赵斌, 王志强, 周林, 陈博雨, 栾文洲, 徐立海, 贺圣, 王祥生. 一种稀土铝合金及其制备方法和装置[P]. 中国: 200810223984. 4, 2010-06-09.
- Yan S H, Li Z A, Li G W, Pang S M, Yu D B, Zhao B, Wang Z Q, Zhou L, Chen B Y, Luan W Z, Xu L H, He S, Wang X S. A rare earth alloy and its preparation method and device [P]. China: 200810223984. 4, 2010-06-09.
- [52] 张志宏, 焦士琢, 赵立忠, 李保科, 李承杰, 郭海涛, 蔡安洪. 钕及钕锆基重稀土合金的制备方法[P]. 中国: 92101707, 1992-03-18.
- Zhang Z H, Jiao S Z, Zhao L Z, Li B K, Li C J, Guo H T, Cai A H. Preparation of neodymium and praseodymium neodymium of heavy rare earth metal alloys [P]. China: 92101707, 1992-03-18.
- [53] 陈国华, 刘玉宝. 稀土熔盐电解技术研究进展[J]. 稀土信息, 2015, (10): 12-15.
- Chen G H, Liu Y B. Research progress of rare earth molten salt electrolytic technology[J]. Rare Earth Information, 2015, (10): 12-15.
- [54] 陈国华, 王小青, 刘玉宝, 赵二雄, 于兵, 李坤. 熔盐电解法制备锆钕镧合金的研究[J]. 稀土, 2015, 36(1): 80-84.
- Chen G H, Wang X Q, Liu Y B, Zhao E X, Yu B, Li K. Preparation of Pr-Nd-Dy alloys by molten salt electrolysis [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(1): 80-84.
- [55] 李宗安, 王志强, 颜世宏, 于敦波, 李红卫, 李振海, 赵春雷, 鱼志坚, 胡权霞. 一种稀土合金、制备工艺及其应用[P]. 中国: CN200710063648, 2010-06-30.
- Li Z A, Wang Z Q, Yan S H, Yu D B, Li H W, Li Z H, Zhao C L, Yu Z J, Hu Q X. A rare earth alloy, preparation

- tion technology and its application [P]. China: CN200710063648, 2010-06-30.
- [56] 田忠良,赖延清,银瑰,孙小刚,段华南,张刚. 低温铝电解研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004, (5):26-28.
- Tian Z L, Lai Y Q, Yin H, Sun X G. Progress on low temperature aluminum electrolysis [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2004, (5): 26-28.
- [57] 成维,黄美松,王志坚,杨露辉. 钙热还原法制备高纯金属镧的研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(3):104-106, 109.
- Cheng W, Huang M S, Wang Z J, Yang L H. Preparation of high-purity lanthanum by calciothermic reduction [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013 (3): 104-106, 109.
- [58] 徐光宪. 稀土(中册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995. 56-80.
- Xu G X. Rare Earth (Volume 2) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 56-80.
- [59] 张凌云,饶勇,陶利明,刘利蒙. 金属钇的研制[J]. 江西冶金, 1992, 12(1):33-35.
- Zhang L Y, Rao Y, Tao L M, Liu L M. The development of the metal yttrium [J]. Journal of Jiangxi Metallurgical, 1992, 12 (1): 33-35.
- [60] 张德平,房大庆,赵连山,鲁化一,唐定骧,孟健. 下沉液态阴极电解制备镁-稀土中间合金系列的研究[A]. 2002年中国材料研讨会论文集[C], 北京:冶金工业出版社, 2002. 650-654.
- Zhang D P, Fang D Q, Zhao L S, Lu H Y, Tang D X, Meng J. Sinking liquid cathode electrolytic preparation of magnesium-rare earth alloy series research [A]. Among 2002 Chinese Materials Conference [C], Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 650-654.
- [61] 孟健,吴耀明,张洪杰,房大庆,唐定骧,申家成,鲁化一,王鸿燕. 复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金的制备方法[P]. 中国:200510119117. 2, 2006-07-26.
- Meng J, Wu Y M, Zhang H J, Fang D Q, Tang D X, Shen J C, Lu H Y, Wang H Y. Composite cathode molten salt electrolytic preparation of rare earth and magnesium alloy [P]. China: 200510119117. 2, 2006-07-26.

Research Progress of Preparation of Rare Earth Metals by Molten Salt Electrolysis

LIU Yu-bao^{}, CHEN Guo-hua, YU Bing, HUANG Hai-tao, ZHANG Quan-jun, ZHANG Wen-can*

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: This paper summarized the development of preparation of rare earth metals by electrolysis in chloride molten salt and fluoride molten salt system and progress in basic research on the molten salt electrolysis, cell type, energy saving and emission reduction, automation and product. The future development of rare earth molten salt electrolysis in aspects of perfecting applied basic research, new cell development and new product development was protected.

Key words: rare earth; molten salt electrolysis; research progress; fluoride; chloride