

稀土熔盐电解过程出金属技术研究进展

刘玉宝^{1,2}, 陈国华^{1,2*}, 于 兵^{1,2}, 张文灿^{1,2}, 梁行方^{1,2}, 陈宇昕^{1,2}

(1. 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;
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:介绍了熔盐电解法制备稀土金属过程中出金属技术发展历程、现状与发展趋势。经过几十年发展,人工舀出法和端坩法成为熔盐电解生产稀土金属出炉最主要的方式;分析总结了当前稀土熔盐电解过程出金属方法的特点及存在的问题以及自动出金属难实现产业化的主要原因,提出研发小型轻量化、工业机械化出金属新技术及装备是未来发展的主要趋势。

关键词:熔盐电解;出金属;真空吸铸;机械手

中图分类号:TF845.6

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2018)02-0134-07

熔盐电解法制备稀土金属及其合金技术分为氯化物体系和氟化物体系。国外 W·希尔布兰德(Hillebrand)和 T·诺顿(Norton)首次进行电解熔融氯化物制取稀土金属研究;奥地利特赖巴赫公司(Treibacher)实现 2300 A 电解 REM 的工业化生产^[1,2]。上海跃龙化工厂建造了我国的第一个万安培氯化物体系稀土电解槽。一直以来氯化物电解法是生产稀土金属及合金的传统方法,其原因在于无水稀土氯化物合适的分解电压以及较低的熔点。但是这种方法在以下几个方面仍有提高的空间:一是电流效率和金属收得率都较低;二是阳极产物为氯气,造成环境污染;三是该方法只适用于生产低熔点稀土金属。因此,国内外大力发展氟化物熔盐体系氧化物电解工艺。W·姆斯曼(Munthman)首

次提出用稀土氧化物溶于熔融氟盐作为电解稀土的熔体,随着氟化物-氧化物体系电解研究的深入和完善,国外相继建成了氟化物-氧化物体系电解槽,并应用于工业生产。中国利用氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土金属及合金始于 20 世纪 70 年代,主要以包头稀土研究院(原包头冶金研究所)、北京有色金属研究总院和中国科学院长春应用化学研究所的科研工作为主^[3,4]。起初由于稀土氟化物的强腐蚀性而难以找到合适的容器材料从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,该方法得到了大力发展。1985 年实现了镧、铈、钕、混合稀土金属的规模生产,后在全国迅速推广。2000 年包头稀土研究院率先完成万安电解槽的研制,其后又

收稿日期:2016-02-04

基金项目:北方稀土科技开发项目(2015H1876)

作者简介:刘玉宝(1983-),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,工程师,主要从事稀土冶金的研究。

* 通讯联系人(E-mail:cg0315@sina.com)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201802019

进行了 25 kA 氟盐体系电解金属钕工艺装备的开发,并于 2002 年完成了万安槽产业化建设^[5,6]。目前氟化物熔盐体系氧化物电解工艺已成为主流生产工艺,电解槽规格多为 4000 A~20000 A^[7~9]。其主流出金属工艺为人工舀出法和端坩法两种。但是,就其未来发展的产能、规模来看,大型电解槽较现有槽型更便于实现自动化、集约化、规模化,具有不可比拟的优势,而出金属方式则是阻碍稀土电解槽大型化发展的重要因素之一。因此,解决自动出金属技术及装备是稀土电解槽发展中的难题之一,也是亟待解决的重大问题。

1 发展历程

出金属技术的发展与熔盐电解制备稀土金属工业化规模生产大致起始时间一致,均起始于 20 世纪 60 年代,发展历程可分为三个阶段。

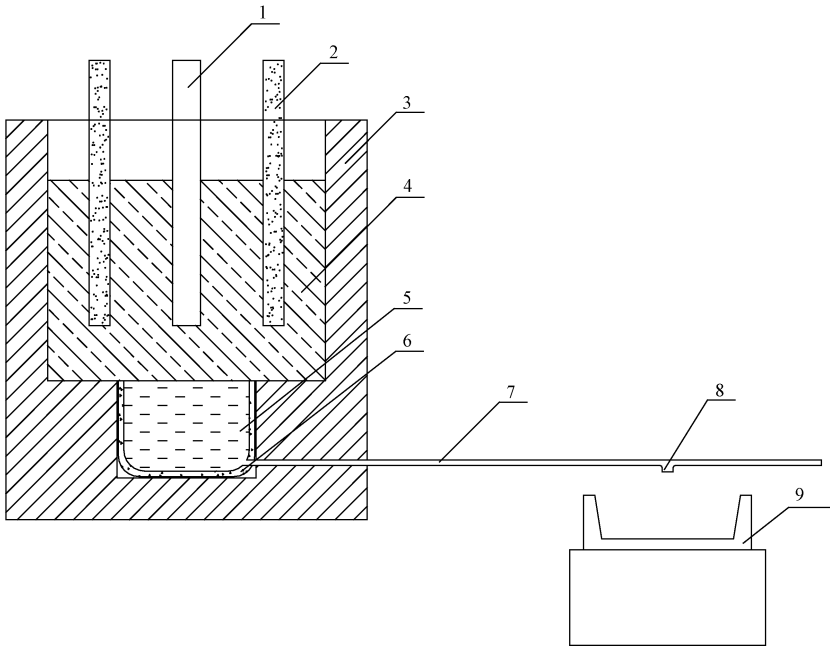
1.1 端坩出金属阶段

最早电解生产稀土金属主要是以氯化物体系为主,电解槽规模较小,到 20 世纪 60 年代,中国上

海跃龙化工厂实现了 3000 A 以及 10000 A 电解槽工业化生产^[10]。出金属技术主要以端坩法为主。端坩法是指电解一定时间后,操作人员用不锈钢坩钳将承装金属的容器和容器内金属全部取出,然后浇铸到锭模内。该法相对于舀出法,更加的灵活机动,操作迅速,一般 1 分钟内可完成出炉,对于电解槽的温度及顺行度影响较小,但是端坩法存在坩坩损耗速度快,费用高等问题。目前此法一般用于规模较小的氯化物体系或氟化物-氧化物体系电解槽,对于规模较大的电解槽不适用。

除了端坩出金属方法,国内外许多科学家也研究其它方法,包括槽底放出法、虹吸出金属等方法。

图 1 是槽底放出法示意图,即接收器底部预埋金属引出管,电解一定时间后可放出金属。美国的 Shedd E S^[11~13]在 20 世纪 60 年代进行了预埋钼引出管电加热后流出实验室试验研究。此法由于易发生管道堵塞,需要密封体系、氩气保护、低熔点的稀土金属等技术条件,在实际生产中未能得到推广和应用。



1:阴极;2:阳极;3:石墨坩埚;4:电解质;5:液态金属;6:接收器;7:钼管;8:流口;9:锭模

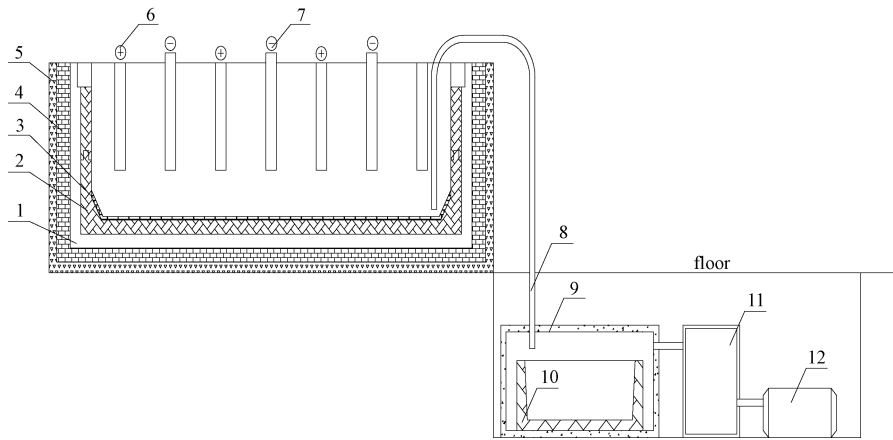
图 1 槽底放出法示意图

1: Cathode; 2: Anode; 3: Graphite crucible; 4: Electrolyte; 5: Liquid metal; 6: Receiver; 7: Molybdenum pipe; 8: Outlet; 9: Ingot mould

Fig. 1 The chematic diagram of bottom discharge method

虹吸出金属法(图 2)主要运用的是连通器原理。虹吸管里灌满稀土金属液体,电解槽位置高,锭模位置低,虹吸管一端深入电解槽液态金属内,另一端用其他物体封闭住。此时管内压强处处相等。一切安置好后,打开封闭物,虽然两边的大气压相等,但是电解槽位置高,压强大,推动液态稀土

金属不断流出进入锭模^[14]。Goldsmith J R L^[15]在 20 世纪 70 年代进行了氮化硼虹吸管虹吸的实验室研究,研究取得了一定进展。目前这种出金属方法在生产中应用仍需要解决系列问题,如虹吸管的成本高,金属堵塞管道或吸管的骤冷骤热破损,出金属时金属防氧化等问题。



1:碳捣层;2:石墨坩埚;3:接收器;4:耐火层;5:钢套;6:阳极;7:阴极;8:虹吸管;9:铸锭室;10:锭模;11:缓冲罐;12:抽气泵

图 2 虹吸出金属法示意图

1:Carbon layer;2:Graphite crucible;3:Receiver;4:Fire-retardant coating;5:Steel box;6:Anode;7:Cathode;8:Siphon;
9:Casting chamber;10:Ingot mould;11:Buffer tank;12:Pump

Fig. 2 The schematic diagram of siphon-casting method

1.2 人工舀出金属阶段

由于氯化物电解工艺存在电耗高、电流密度低、收率低、产生氯气对环境污染严重等特点,所以逐渐淡出历史舞台,取而代之的是氟化物熔盐电解体系氧化物电解工艺^[16,17]。氟化物熔盐电解槽规模也经历了从百安→千安→万安的发展过程,20 世纪 80 年代开始出金属技术主要以人工舀出法为主。

人工舀出法是指电解一定时间后,操作人员用钬(钽)勺将金属与电解质混合熔液从槽体中舀出并浇铸到铸铁锭模内,然后在空气中自然冷却至 300 ℃ 以下,将金属与电解质从锭模内倒出,并将金属与电解质分离,金属打磨包装,电解质回炉使用。这种方法现已普遍用于熔盐电解稀土金属万安培电解槽生产中,单槽一般 2 人出金属,每勺能舀出金属 1 kg~3 kg,一般出金属时间在 10 分钟左右,每

次能出金属 50 kg~100 kg。人工舀出法比较灵活、机动,对电解槽底部的烧结料及粘料也具有一定清理作用,但是稀土金属电解槽槽型多为半敞开式,根据计算炉口电解质的辐射热量约占炉体总热量的 40%~45%,人工出金属的操作难度极大,操作环境不理想。由于出金属为工人一勺一勺舀出,为防止阴阳极短路,一般出金属时需要调低电流、电压,停止加料,导致生产不连续,而且产品成分不均匀,常常会出现同一炉金属中,不同锭成分有偏差现象。另外,该方法对电解槽也有规模的限制,根据以往研究经验,利用该方法对 25 kA 的稀土电解槽进行出金属,基本到达极限。对于更大型的电解槽,炉口辐射热会更大,人工出金属的操作环境会更加不理想,甚至无法在合理时间内完成出金属,对炉况的影响及波动会更大。

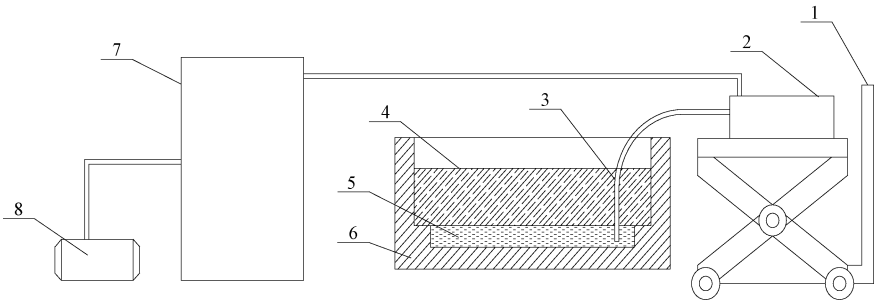
1.3 机械出金属技术研发阶段

随着电解工业化生产技术不断发展,人工出金属存在成本高、环境差、对炉况影响大等不足,科技工作者开始研究机械出金属法,最具代表性的是真空吸铸法和机械手出金属。

1.3.1 真空吸铸法

图 3 是真空吸铸法示意图,基本原理是将铸锭室与真空系统连接,铸锭室接有金属吸管深入电解槽

槽浸入金属液,抽真空使铸锭室内形成负压而将金属通过吸管吸入铸锭室锭模内,当金属液充满锭模后,关闭真空泵使吸管内未能流入锭模的液体返回电解槽接收器内,这样实现了金属的出炉^[18]。真空吸铸不仅实现了稀土金属电解作业的连续化、机械化,而且大幅减轻出炉劳动强度、提高产品质量,在 10 kA 级以上大型稀土电解槽的生产中应用前景广阔。



1:移动小车;2:铸锭室;3:吸管;4:熔盐;5:稀土金属;6:电解槽;7:缓冲罐;8:抽气泵

图 3 真空吸铸稀土金属示意图

1; Dolly; 2; Casting chamber; 3; Straw; 4; Molten salt; 5; Rare earth metal; 6; Electrolytic cell; 7; Buffer tank; 8; Pump

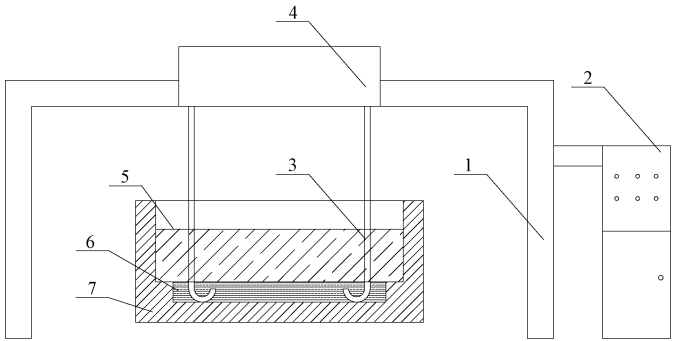
Fig. 3 The schematic diagram of vacuum suction casting

国外日本三德公司等研究了真空吸铸出金属。国内包头稀土研究院张志宏、齐怀宇、王小青、陈国华等^[19]进行了生产稀土金属中出金属装置研究,研制的装置由出金属车、液压系统、抽真空系统和浇注室等组成,操作过程由可编程控制器控制。装置采用真空吸铸原理,利用金属管将熔态金属液体经真空吸铸进入浇注室铸锭。赣州赣祥电源科技有限公司叶昌瑶开发了真空吸铸出金属一体机。马洪军等^[20]在 4000 A~6000 A 稀土电解槽上进行了全自动出金属装置研究,采用液压式升降系统,中间包多出口两项浇铸技术,以程序化智能控制技术实现出金属操作。徐卫一等^[21]对氟化物体系熔盐电解虹吸出金属装置进行了研究,装置由真空机组、真空储压罐、出金属真空包、管路等组成。张小联等^[22]以钛、铌管等为材质,制得相应规格的虹吸管,采用升降平台设计和虹吸管冷端加装辅助加热装置,通过对 3 kA 和 10 kA 氟化体系稀土电解槽虹

吸出金属的试验研究,着重探讨了金属材质种类、吸出高度与压力、吸出管水平长度与形状等对稀土金属虹吸出金属的影响,结果表明真空吸铸技术能够使稀土金属电解作业过程实现连续化和机械化,同时可减轻操作者劳动强度,减少稀土金属夹杂,提高产品质量。薛娟琴等^[23]采用真空吸铸原理,使熔融态金属液吸入真空储液包,随之对多个铸模进行浇注。

1.3.2 机械手出金属法

机械手是能模仿人手、臂的某些动作功能,用以按固定程序抓取、搬运物件或操作工具的自动操作装置(图 4)。在稀土金属熔盐电解生产中,按照人工出金属的动作,运用机械手臂自动从电解液中出金属,并将金属导入指定的模具中,实现出金属的自动化。该方法能够代替人工出金属,可大大降低工人的劳动强度;但依旧存在出金属时间长、炉况波动大等舀出法的固有缺点,且该方法必须保证机械手整个运行区间的精准以及锭模摆放位置的精确。



1:支撑系统;2:电器控制系统;3:金属勺;4:机械臂移动装置;5:熔盐;6:稀土金属;7:电解槽

图 4 机械手出金属示意图

1:Support system; 2:Electrical control system; 3:Metal spoon; 4:Mechanical arm moving device;
5:Molten salt; 6:Rare earth metal; 6:Electrolytic cell

Fig. 4 Schematic diagram of manipulator

2 存在的问题及分析

综合分析上述几种出金属的方法各有优缺点,人工舀出法和端坩法简单、灵活,但是工人劳动强度大、操作环境不理想、对大型槽不适用是比较突出的问题;槽底放出法存在易发生堵管、系统繁杂等问题;机械手出金属依然存在舀出法固有缺点,且稳定运行需要长时间现场测试;真空吸铸法较其它方法具有抽取速度快、对炉况波动小等优点,工业化推广前景广阔,但需要解决以下问题。

2.1 金属过热度低的问题

目前生产稀土金属电解槽一般用于生产熔点较低的轻稀土金属或合金,生产过程中为了降低产品碳含量,需要低温操作,加之槽体本身上开口结构,所以槽温一般较低,金属过热度较低。而吸铸金属过程则需要金属液具有一定的过热度以保证金属顺利浇铸和金属表面质量。这就需要解决实际生产与吸铸所需条件之间的矛盾。

2.2 现有出金属装置与生产工艺实际不能很好匹配

第一,稀土金属在高温下具有较高活性,极易与空气中氧发生反应造成氧化。所以吸铸设备需要采用密闭真空环境,这样会使吸铸设备庞大、移动困难、炉前操作不方便。现在万安培电解槽生产

车间已经固定,并无多余空间安置出金属装置,欲使出金属装置工业化应用需要重新规划车间布局,这对于生产企业难度较大。

第二,目前金属锭型和单锭重量已在生产中应用多年,厂家已经习惯,目前使用出金属装置取出金属锭型与单锭重量需要客户认可。

3 展望

氟化物体系电解槽虽然有了长足的发展,但规模小,能耗高,自动化程度不足依旧是电解行业存在的共性问题。改变稀土电解行业中这一关键性问题就是要发展大型化、自动化、节能化以及清洁化新型电解槽。国内许多科研院所对此进行了大量的研究工作并取得一定成果,但仍有很多问题制约着大型电解槽发展,其中机械出金属就是制约其发展的屏障之一,因为一方面人工成本的急剧增加导致企业发展对自动化水平要求越来越高;另一方面随着电解槽大型化发展,现行出金属方式已无法满足大型稀土电解槽要求。所以,稀土电解出金属技术是目前亟需解决的问题。从与实际生产匹配程度分析,出金属装备需要小型化、轻量化:即出金属装置要体积小,重量轻,易于人工操控、移动。这样不仅占地小,而且给操作者带来极大方便,易于

在实际生产中推广。操作要实现简单化、自动化:即出金属装置的操作过程要尽量简单、自动,不要有太多人为控制,因为人操作有很多不确定性,无法保持一致性。出金属技术要适应电解工艺:出金属操作要与现行电解工艺匹配,不能给电解过程带来影响。

参考文献:

- [1] Muthmann, W, cheidemandel J. Ueber die gewinnung der seltenen erdmetalle durch elektrolyse der fluoride[J]. Justus Liebigs Annln Chem, 1907,355:116-136.
- [2] Matthes F, Krause A. Die abscheidung mit hilfe der schmelzflusselektrolyse[J]. Chem Tech Berl, 1962, 14: 143-146.
- [3] 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].稀土与铈,1974,(3):34-41.
- Electrolysis Group of Baotou Steel Institute of Metallurgy. Preparation of metal neodymium from neodymium oxide by electrolytic process in fluoride smelt salt electrolysis [J]. Rare Earth and Niobium,1974,(3): 34-41.
- [4] 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,1980,2:45-52.
- Electrolysis Group of Baotou Steel Institute of Metallurgy. Preparation of rare earth metal from rare earth oxides by fused salt electrolysis process [J]. Chinese Rare Earths, 1980,1(2): 45-52.
- [5] 陈宇昕.氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土金属研究[J].稀土,2014,35(2):99-107.
- Chen Y X. Research progress of rare earth metals by electrolysis in fluoride salt system [J]. Chinese Rae Earths, 2014,35(2): 99-107.
- [6] 郭探,王世栋,叶秀深,等.熔盐电解法制备稀土合金研究进展[J].中国科学:化学,2012,42(9):1328-1336.
- Guo T, Wang S D, Ye X S, et al. Research progress in the preparation of rare earth alloys by molten salt electrolysis method [J]. Scientia Sincia (Chimica), 2012, 42 (9): 1328-1336.
- [7] 庞思明,颜世宏,李宗安,等.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, et al. 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.
- [8] 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 on rare earth molten salt electrolysis technology [J]. Rare Earth Information, 2015, (10): 12-15.
- [9] 陈国华,王小青,刘玉宝,等.熔盐电解法制备镨钕镓合金的研究[J].稀土,2015,36(1):80-83.
- Chen G H, Wang X Q, Liu Y B, et al. Preparation of Pr-Nd-Dy alloys by molten slat electrolysis [J]. Chinese Rare Earths, 2015,36 (1): 80-83.
- [10] 金贵铸,夏武庭.我厂稀土氯化物熔盐电解的发展概况[R].上海:上海跃龙化工厂,1986.
- Jin G Z, Xia W T. The development situation of rare earth chloride molten salt electrolysis [R]. Shanghai: Shanghai Yuelong Chemical Factory, 1986.
- [11] Shedd E S, Marchant J D, Henrie T A, et al. Continuous electro winning of cerium metal from cerium oxides [P]. US: RI6263 (2), 1964.
- [12] Shedd E S. Electro wining and tapping of lanthanum metal [P]. US: RI6882, 1966.
- [13] E Morrice, M M Wong. Fused-salt electro winning and electro refining of rare-earth and yttrium metals[J]. Minerals Sci Engng, 1979,11(3),125-136.
- [14] 徐光宪.稀土(中,第二版)[M].北京:冶金工业出版社,1995.160-180.
- Xu G X. Rare Earth (Second Edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.160-180.
- [15] James R Goldsmith. Method for the recovery of rare earth metal alloys [P]. US: 3729397, 1973-04-24.
- [16] 张志宏,梁行方,琚建勇,等.我国氟盐体系氧化钕电解制备金属钕技术现状及最新进展[J].有色冶炼,2001,(2):23.
- Zhang Z H, Liang X F, Ju J Y, et al. Current situation and progress of neodymium technology for electrolysis of neodymium oxide in fluoride salt system [J]. Non-fer-

- rous Smelting, 2001, (2): 23.
- [17] 冶金工业部包头稀土研究所.一种连续电解生产金属钕及钕铁合金的槽型结构[P].中国:85100748,1986-07-02.
- Metallurgical Industry Baotou Rare Earth Research Institute. A continuous electrolytic production of neodymium and neodymium metal alloy groove structure [P]. China: 85100748, 1986-07-02.
- [18] 朱茂兰. 稀土泡沫铝合金真空吸铸工艺的研究[J]. 材料研究与应用,2010,4(1):71-74.
- Zhu M L. Vacuum suction casting process research on preparation of RE foam aluminum[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010,4 (1): 71-74.
- [19] 王小青,张志宏,陈国华,等.一种电解槽虹吸出稀土金属装置[P].中国:200520127615.7,2007-1-3.
- Wang X Q, Zhang Z H, Chen G H, et al. A rare earth metal device for electrolytic siphon [P]. China: 200520127615.7, 2007-1-3.
- [20] 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. Automatic metal device for 4000 ~ 6000 A rare earth electrolyzer [P]. China: 201020603885.1, 2011-06-29.
- [21] 徐卫一,张小联.氟化物体系稀土熔盐电解槽虹吸出炉装置[P]. 中国:ZL01209185.5,2002-01-16.
- Xu W Y, Zhang X L. Silk smelting furnace for fluoride system rare earth molten electrolytic cell [P]. China: ZL01209185.5,2002-01-16.
- [22] 张小联,胡珊玲,王科军,等.稀土金属电解虹吸出炉技术研究[J].稀土,2007,28(5):49-51.
- Zhang X L, Hu S L, Wang K J, et al. Siphon-casting technology in rare earth electrolysis[J]. Chinese Rare Earths, 2007,28 (5): 49-51.
- [23] 薛娟琴,刘志飞,唐长斌,等.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, et al. Rare earth metal outlet device and method for high temperature molten salt electrolysis [P]. China: 201310352311.X, 2013-12-11.

Research Progress of Tapping Technology for Molten Salt Electrolytic Preparation of Rare Earth Metals

LIU Yu-bao^{1,2}, CHEN Guo-hua^{1,2*}, YU Bing^{1,2}, ZHANG Wen-can^{1,2},
LIANG Xing-fang^{1,2}, CHEN Yu-xin^{1,2}

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

Abstract: The development history, situation and trend of tapping technology for molten salt electrolytic preparation of rare earth metals are introduced. It is pointed out that artificial ladling and crucible discharge become the main ways to output RE metals from electrolytic cell. The characteristics of the tapping methods, their problems and difficulties in industrialization of automatic discharge of RE metal are analyzed. It is put forward that research of small and automatic discharge device is the main trend in development of the technology in the future.

Key words: molten salt electrolysis; metal tapping; vacuum suction casting; manipulators