

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕРИЕВЫХ РЗМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Сандалов И.П., Никитин Д.И., Шуклин Д.С., Половов И.Б. *, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

ELECTRODE PROCESSES KINETICS AND CERIUM GROUP REE PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF FLUORIDE-CHLORIDE MELTS

Sanaliv I.P., Nikitin D.I., Shuklin D.S., Polovov I.B. *, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electrode processes in $\text{LiCl}-\text{REEF}_3$ ($\text{REE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) melts were studied using different electrochemical techniques. It was shown that electrochemical properties of lithium and rare earths are close to each other thus resulting in cooperative reduction under relatively high current density. The chosen conditions were applied for electrolytic production of lanthanum, cerium and neodymium metals.

В мировой практике основным промышленным способом получения редких земель цериевой группы является электролиз оксидно-фторидных расплавов. Основной эксплуатационной проблемой в данных системах является интенсивное выделение анодных газов (прежде всего кислорода), вызывающих анодный эффект и разрушение анода. Другим недостатком данного типа электролитов является их сильная агрессивность по отношению к конструкционным материалам электролизной ванны и недостаточная для производства высокоэнергетичных магнитов чистота получаемого металла.

Более привлекательными с позиции чистоты получаемых металлов, способа организации процесса и физико-химических свойств расплава являются смешанные хлоридно-фторидные электролиты на основе хлорида лития. Однако в научной литературе сведения об электрохимических свойствах и поведении РЗМ в подобных системах отсутствуют. Таким образом, для разработки адекватной модели получения неодима электролизом в подобных средах требуется детальная информация о механизме и кинетике электродных процессов в расплавах $\text{LiCl}-\text{REEF}_3$.

В настоящей работе для изучения кинетики электродных процессов с участием неодима в хлоридно-фторидных расплавах использовали нестационарные методы исследования: циклическую и квадратно-волновую вольтамперометрию, хронопотенциометрию.

Нами показано, что электрохимические свойства РЗМ и лития достаточно близки, вследствие чего восстановление ионов этих металлов происходит при

близких потенциалах. Поэтому выбор ширины электрохимического окна для проведения экспериментов был ограничен потенциалами, при которых в электродных процессах начинают принимать участие ионы лития (около -2 В относительно вольфрамового электрода сравнения в отрицательной области потенциалов) и металлический вольфрам (1.2-1.4 В в положительной области потенциалов). Установлено, что для одних и тех же скоростей развертки потенциала (до 500 мВ/с) токовые максимумы в более концентрированных электролитах превышают таковые для более разбавленных систем, что хорошо согласуется с теоретическими положениями. При этом форма вольтамперных кривых не меняется, причем каких-либо свидетельств наличия в расплаве промежуточных продуктов восстановления неодима не обнаружено. Принимая во внимание значения потенциалов, соответствующих осаждению и растворению металлического неодима, логично связать катодный процесс с разрядом ионов Ln(III) до металла, а последующую анодную реакцию – с окислением образовавшегося металла.

На основании данных по изучению кинетики электродных процессов, сведений о плавкости солевых систем и температур плавления металлов нами предложено выбрать в качестве рабочей температуры 850 – 1050 °С, а электролиз вести из расплава LiCl-LnCl₃. Основываясь на результатах электрохимических исследований, в ходе экспериментов катодную плотность тока варьировали в диапазоне от 3 до 7 А/см². Анодная плотность тока во всех случаях не превышала 0.05 А/см², что на порядок ниже критической величины. Исходная концентрация фторидов РЗМ перед электролизом составляла около 15 мас. %.

В ходе выполнения работ были синтезированы образцы электролитических лантана, церия и неодима, определены выходы по току и охарактеризован химический состав полученных металлов.

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program “Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014–2020.”