

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКОЙ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Иванов В.А., Дедюхин А.С.*, Половов И.Б., Ребрин О.И.
Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.s.dedyukhin@urfu.ru

MANUFACTURE OF RARE-EARTH METALS BY SMELTING REDUCTION: THERMODYNAMIC MODELLING AND PRACTICAL REALIZATION

Ivanov V.A., Dedyukhin A.S.*, Polovov I.B., Rebrin O.I.
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The thermodynamics of rare earth metallothermic reduction was analyzed when different reductants and initial compounds were applied. It was established that alkali metals and calcium are the most suitable reagents for rare earths fluoride reduction. Experimental results indicate on advantage of lithium use. Processes of metallothermic reduction of lanthanum, cerium and neodymium by lithium metal were studied in semi-industrial scale.

Одним из наиболее удобных методов получения металлических редкоземельных металлов (РЗМ) и скандия является способ восстановительной плавки. В данном методе восстанавливаемое соединение (оксид или галогенид РЗМ) контактирует при высоких температурах с металлом-восстановителем, результатом чего является получение редкоземельного металла и образование шлака. Возможность протекания реакции восстановления РЗМ и ряд показателей процесса (например, тепловой эффект и состав шихты) определяли, исходя из расчета термодинамических параметров (изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, константы равновесия). Все справочные данные брали из базы данных программы HSC Chemistry.

В ходе настоящего исследования проанализированы процессы металлотермии разных исходных соединений редкоземельных элементов. В качестве металлов-восстановителей выбраны щелочные (литий, натрий, калий) и щелочноземельные (кальций, натрий) элементы, а также алюминий, цирконий и лантан.

Показано, что использование в качестве сырья оксидов РЗМ малоэффективно. Так, например, восстановить оксиды трехвалентных РЗМ до металла алюминием, магнием, цирконием или углеродом в равновесных условиях термодинамически невозможно. Потенциально допустимо использование кальция, хотя имеет место небольшое отрицательное изменение свободной энергии Гиббса. Подобрать восстановитель для оксида скандия в равновесных условиях еще более сложно, поскольку даже при кальциетермическом восстановлении изменение энергии Гиббса становится положительным. С другой стороны, восстано-

ление смешанных оксидов тербия и празеодима (III, IV) до металлического состояния возможно с использованием не только кальция, но и магния, циркония, алюминия, лантана. Принимая во внимание возможность протекания термодинамически невозможных реакций при отводе одного из продуктов, рекомендовано рассмотреть возможность получения самария восстановлением его оксида углеродом, а также кальцием и лантаном при высоких температурах.

Установлено, что для восстановления галогенидов наиболее эффективно использование щелочных металлов и кальция. Так, фториды большинства РЗМ можно восстановить литием или кальцием. Использовать с этой целью натрий, калий, магний менее эффективно, а алюминий или цирконий применять нельзя. Принимая во внимание высокую летучесть натрия и калия, принято решение об использовании в качестве восстановителей галогенидов РЗМ лития и кальция. Показано, что введение избытка восстановителя способствует полноте протекания реакции. Применение кальцие- или литиетермического восстановления фторидов РЗМ наиболее благоприятно с позиции термодинамики.

Проведено сравнение технологий литие- и кальциетермического восстановления фторидов РЗМ и скандия. Выполненные эксперименты позволили дать рекомендации по выбору технологической схемы. Показано, что процессы получения относительно легкоплавких РЗМ литиетермическим восстановлением фтористых солей имеют ряд решающих преимуществ.

Апробировано получение лантана, церия и неодима литиетермическим восстановлением фтористых солей в аппарате с «холодным» тиглем. Показано, что все перечисленные металлы можно получать в виде слитка. Детально исследованы режимы отдельных стадий восстановления, включая операции шихтоподготовки, непосредственной выплавки металла, отделения шлака и др., на основании которых определены оптимальные параметры восстановительных плавок.

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."