

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ФТИ  
О.Ю. Долматов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

**ПОЛУЧЕНИЯ НЕОДИМА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу  
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся  
по специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов  
современной энергетики  
*Составитель Ф.А. Ворошилов*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2016

УДК 542.06:546.16

**Ворошилов Ф.А.**

Получение неодима электролизом расплава. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-12с.

**УДК 66.045.123**  
**ББК Л1/7 35**

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ  
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ  
Р.В. Оствальд

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016

© Ворошилов Ф.А., 2016

## Методы получения неодима

Неодим — один из наиболее распространенных редкоземельных элементов. Содержание его в земной коре  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ , в морской воде  $9,2 \cdot 10^{-6}$  мг/л. Входит в состав минералов бастнезит, монацит и лопарит. Относится к редкоземельным элементам (цериевая подгруппа лантаноидов). Ввиду высокой химической прочности соединений лантаноидов (оксидов, галогенидов) чистые металлы или их сплавы получают методами металлотермии или электролиза расплавленных сред. В качестве исходного соединения берут безводные хлориды и или фториды соответствующего металла. Неодим при разделении редкоземельных элементов концентрируется вместе с легкими лантаноидами и выделяется вместе с празеодимом; смесь соединений Pr(III) и Nd(III) называют дидимом [1].

*Металлотермический способ получения неодима из галогенидов.*

Для этого способа используется преимущественно кальций. Восстановление галогенидов кальцием необходимо проводить при температурах выше точки плавления неодима, которая составляет  $1021^\circ\text{C}$ , чтобы обеспечить выплавку металлического слитка. При этом шлак должен находиться в расплавленном состоянии.

Кальций высокой чистоты (очищенный дистилляцией в вакууме) в форме зерен размером  $\sim 0,6 - 1$  мм, взятый с избытком 15 - 20%), перемешивают с хлоридом неодима в атмосфере сухого аргона в специальной камере. При проведении процесса в малых масштабах теплоты реакции недостаточно для обеспечения расплавления образующегося металла и шлака. С целью повышения термичности процесса в шихту добавляют в качестве подогревающей добавки йод (0,3 - 0,7 моля на 1 моль хлорида) и соответствующее количество кальция для образования  $\text{CaCl}_2$  (теплота образования  $\text{CaCl}_2$  538 кДж/моль).

Герметично закрытую бомбу с шихтой нагревают до  $700^\circ\text{C}$  для возбуждения реакции. Металл получается в виде плотного слитка, хорошо отделяющегося от шлака, при среднем выходе 95%. Он содержит около 2% кальция, который удаляется переплавкой металла в вакууме в тиглях из оксида магния, оксида бериллия или тантала.



Шихту набивают в предварительно дегазированный нагреванием в вакууме танталовый тигель, который ставят в кварцевую трубу вакуумной индукционной печи. Для удаления газов из шихты тигель медленно нагревают в вакууме до 600°C. При этой температуре впускают чистый аргон до давления 66,5 кПа (500 мм рт. ст.) и продолжают нагрев до температуры, при которой начинается активное взаимодействие фторида с кальцием. По достижении температуры активного взаимодействия реакция заканчивается за несколько минут; затем максимальную температуру поддерживают в течение 15 мин для хорошего отделения металла от шлака. На рисунке 1 представлена схема реактора для проведения металлотермического восстановления неодима кальцием.

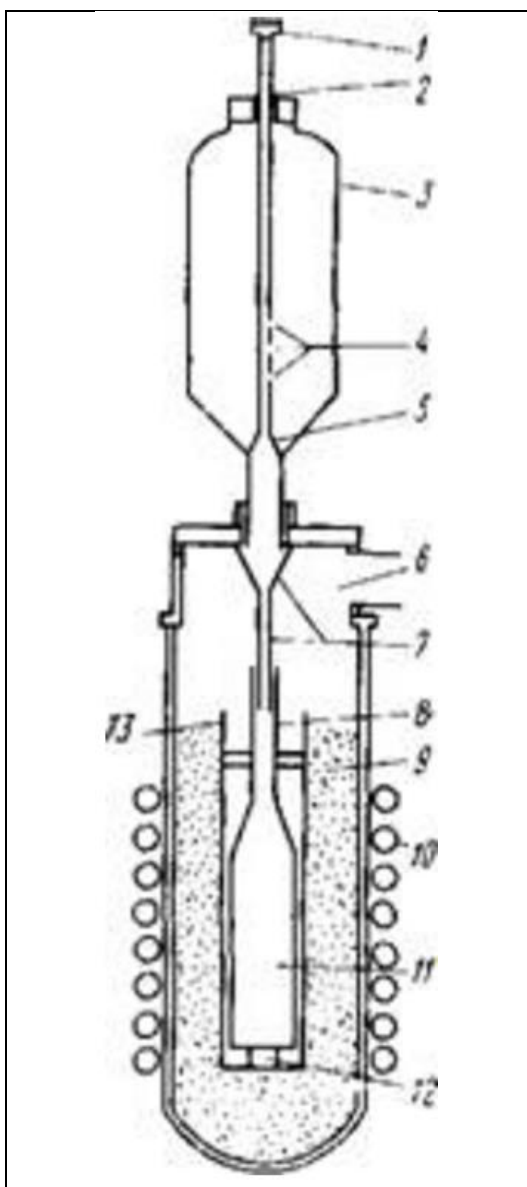


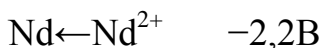
Рис.1. Схема аппарата для восстановления фторидов РЗМ кальцием:

1 - смотровое окошко; 2 - подвижное уплотнение; 3 - загрузочная воронка из стекла пирекс; 4 - отверстия для эвакуации загрузочной воронки и шихты; 5 - затвор; 6 - патрубок для очистки или подачи аргона; 7 - танталовый патрубок для подачи шихты; 8 - танталовая трубка; 9 - теплоизоляция из дробленого графита; 10 - индукционная катушка; И - танталовый тигель; 12 - подставка под тигель; 13 - стакан, ограничивающий теплоизоляцию

*Электролитическое получение неодима из галогенидов.*

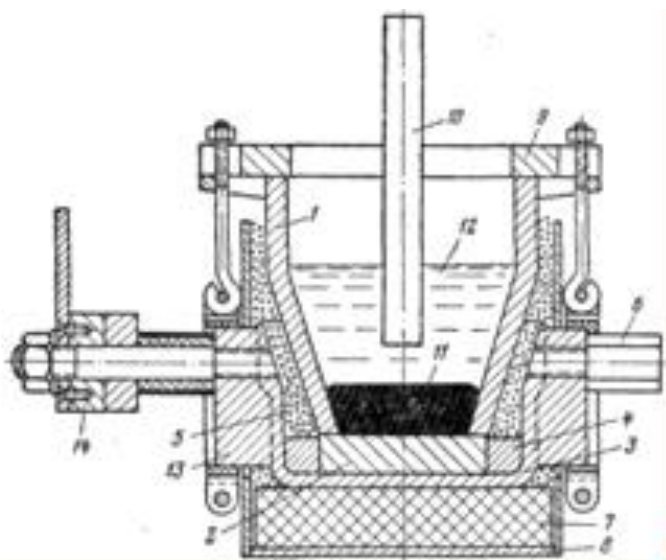
Электролиз расплава  $\text{NdF}_3$  или  $\text{NdCl}_3$  (с добавками галогенидов  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ) ведут при  $1000^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $4,7 \text{ A/cm}^2$ ; материал анода и катода — графит.

Электродный потенциал



В настоящее время электролиз хлоридов преимущественно применяется для производства технических металлов и сплавов.

На рис. 2 показан электролизер, применявшийся для получения технического мишметалла в Германии. Ванна состоит из графитового тигля, служащего катодом, который установлен на графитовый поддон и помещен в чугунный корпус. Последний имеет цапфы для поворота всей ванны. Электрический ток подводится к корпусу, контакт его с графитовым поддоном тигля осуществляется с помощью набивки из



графита и пека.

Рис. 2. Электролизер для получения технического мишметалла с тиглем из графита: 1—графитовый тигель; 2—графитовый поддон; 3—чугунный тигель; 4—графитовая набивка; 5—набивка из измельченного шамота; 6—цапфы для поворота электролизера; 7—шамотная кладка; 8—железный корпус; 9—чугунное кольцо; 10—графитовый анод; 11—расплавленный мишметалл; 12—расплавленный электролит; 13—чугунный корпус; 14—подводка тока к катоду

Графитовый тигель прижимается к поддону чугунным кольцом. Чугунный корпус вместе с тиглем монтирован в железном кожухе.

Пространство между кожухом и тиглем заполнено измельченным шамотом, а дно выложено шамотным кирпичом. Объем ванны 30 л. В центре устанавливается подъемный графитовый анод диаметром 100 мм.

Хлориды неодима хорошо растворяются в расплаве смеси  $KCl$  и  $CaCl_2$ , причем последний понижает летучесть хлористого калия. Расплавление ванны первоначально производится пропусканием тока через графитовый стержень, помещенный между электродами. Затем ванна поддерживается в расплавленном состоянии за счет тепла, выделяющегося при прохождении тока через расплав. Периодически в ванну загружают новые порции шихты и ведут процесс до тех пор, пока тигель не будет заполнен. Электролиз ведется при напряжении 12—15В и силе тока (для тигля емкостью 30 л) 2000—2200 А, что соответствует катодной плотности тока  $\sim 3 \text{ А/см}^2$ .

Содержание в электролите значительного количества оксихлоридов неодима затрудняет проведение электролиза. Оксихлориды не разлагаются током. Однако в их присутствии часть металла выделяется на катоде в тонкодисперсном состоянии (в виде металлического тумана). Тонкие частицы металла всплывают на поверхность ванны и окисляются. Попадая к аноду, частицы металлического тумана хлорируются с образованием хлоридов, которые растворяются в расплаве. Явление металлического тумана приводит к сильному снижению выхода по току. Слишком высокие и очень низкие плотности тока так же содействуют выделению металла в мелкодисперсном состоянии.

Расстояние анода от поверхности расплавленного металла поддерживают 30—35 мм при глубине погружения анода в ванну 100—110 мм [2].

Электролиз ведется при температуре ванны 900—1100°C в зависимости от температуры плавления электролита и мишметалла. Повышенное содержание окислов и оксихлоридов в ванне ведет к загустеванию электролита.

В процессе электролиза на аноде выделяется хлор. Поэтому ванна должна иметь хороший вентиляционный отсос. После заполнения тигля ванна опрокидывается, и содержимое выливается в стальные изложницы,

нагретые до 500—550°C. При этом солевой расплав защищает металл от окисления.

### Теоретические основы электролитического получения неодима из оксида в расплаве фторидов

При электролизном способе необходимым условием является достаточная растворимость оксида в расплаве. В литературе приводится следующий состав расплава: LiF – 76,8%, NdF<sub>3</sub> – 19,2%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4%, который и подвергается электролизу по реакции:

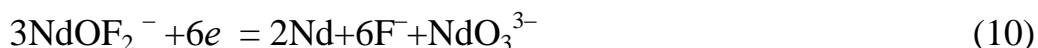
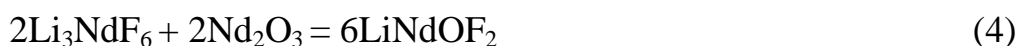


Рассчитанное теоретическое напряжение разложения при температуре 700°C оксида неодима по реакции 2, составляет 1,6В.

Механизм рассматриваемого электродного процесса отличается многостадийностью и разрядом на катоде анионов NdOF<sup>2-</sup>. Хотя вопрос о характере электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов, решить однозначно достаточно трудно, можно предположить существование в расплаве следующих ионов:



Процессы, протекающие в объеме электролита и на электродах, можно представить следующим образом:



Таким образом, на электродах может происходить разряд как простых ионов неодима, так и сложных комплексных частиц, что должно приводить к значительной поляризации электродов и увеличению напряжения на электролизере. Схема лабораторной установки приведена на рис.3.

Для исключения влияния побочных процессов, все исходные вещества (чистые) подвергаются сушке при температуре 300...350°C в течении 2-х часов для удаления влаги, затем смесь высушенных веществ, соответствующая по составу электролиту, помещается в электролизер. Соли переходят в расплавленное состояние при температуре 720...750°C. Электролит прозрачен, легкотекуч; на дне электролизера при неполном удалении влаги оседает шлам. Напряжение на электродах составляет 4...8 В. При электролизе наблюдается выделение газообразных веществ и голубое пламя, характерное для горения оксида углерода. Анодный эффект устраняется добавлением оксида неодима и перемешиванием вольфрамовым стержнем.

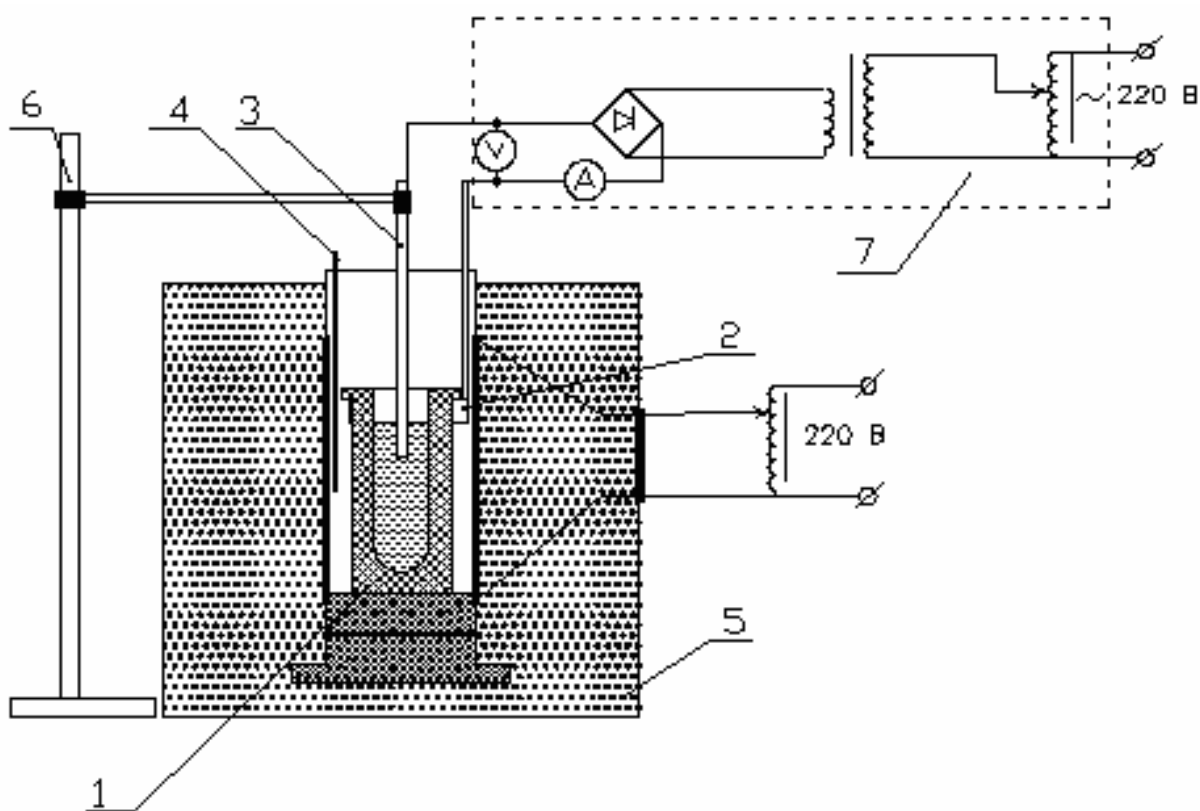


Рис.3. Схема экспериментальной установки: 1) тигель, 2) токоподвод, 3)катод, 4) хромель-алюмелевая термопара, 5) муфельная печь, 6) штатив, 7) источник постоянного тока.

**Для проведения процесса электролиза используются следующие реактивы:**

Фторид лития (LiF) соль марки чда

Фторид неодима (NdF<sub>3</sub>) соль марки чда



Оксид неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) соль марки чда

### **Ход работы:**

*Подготовка к электролизу.* Для проведения процесса электролиза готовят навеску солей электролита согласно данных, полученных у преподавателя. Общий вес электролита должен составлять 70 г. Для этого на аналитических весах отвешивают соли и затем их тщательно перемешивают в стакане из фторопласта. Пустой стеклоуглеродный тигель взвешивают и затем в него переносят смесь. Далее загруженный тигель помещают в реактор нагрева и накрывают верхней крышкой с катодным узлом. Для герметизации реактора верхняя крышка прикручивается к корпусу через резиновую прокладку с помощью шести болтов М8.

Далее берут вольфрамовый катод (стержень 3 мм) и зачищают поверхность мелкой наждачной шкуркой до блеска. После этого взвешивают его на электронных весах. Вес записывают. Опускают катод внутрь электролизера и проверяют возможность его перемещения в катодном узле. Далее проверяют собранную установку на герметичность.

*Проведение электролиза.* Подготовленный электролизер начинают нагревать с помощью электрического обогрева. Для этого на пульте управления «Буанит» выставляют рабочую температуру, которая задается преподавателем, и включают кнопку «Пуск». При температуре 300-350°C включить подачу аргона. Примерно через 1.5 часа электролизер нагреется до рабочей температуры. Далее необходимо выдержать паузу в течение 15 минут для выравнивания температуры внутри электролизера и проплавления солей.

Установить на источнике питания электролизера параметры тока или потенциала по указанию преподавателя. Процесс должен проходить либо в гальваностатическом, либо в потенциостатическом режимах. Затем присоединить клеммы подачи потенциала на электроды. Включить подачу потенциала кнопкой «ВКЛ» на передней панели источника питания. При поданном напряжении опускать катод в электролит. В момент касания катода и расплава появляется ток в цепи, это будет считаться нулевой точкой. Далее по линейке определить глубину опускания (2–4 см) и зафиксировать положение катода с помощью зажима.

Провести электролиз в течение 2 часов. При этом каждые 5 минут необходимо записывать показания силы тока и напряжения.

После истечения опыта поднять катод с осадком над поверхностью расплава для стекания избытка электролита. Далее выключить нагрев и подачу напряжения на катод. При остывании электролизера до 300-350°C выключить подачу аргона.

Разборку электролизера производить при комнатной температуре. Для этого снимают верхнюю крышку вместе с катодом. Далее необходимо вытащить катод из фторопластовой втулки и взвесить его вместе с катодной грушей. После отделения катодного осадка от вольфрамового электрода, произвести процесс отмывки металлического неодима от солей электролита, после чего снова взвесить образовавшийся порошок.

Произвести необходимые расчеты и оформить отчет о проделанной работе.

#### **Формат представления отчета:**

Отчет должен содержать: титульный лист, краткую теорию процесса, реакции протекающие на катоде и на аноде, схему экспериментальной установки, расчетную часть, выводы.

В расчетной части сначала приводятся исходные данные: состав электролита, начальная масса электролита, масса катода и стеклоуглеродного тигля, температура процесса. Далее приводится расчет силы тока для обеспечения заданной плотности тока на катоде по формуле:

$$P(I) = I/S, \quad (11)$$

где  $S$  – площадь катода.

Затем следует таблица с полученными данными изменения потенциала (тока) во времени. Следует также представить данные изменений в графическом виде.

Высчитываем массу катодной груши по формуле:

$$m_o = m_{\text{общ}} \text{ и } m_k. \quad (12)$$

где  $m_{\text{общ}}$  – общий вес катода после опыта,  $m_k$  – вес вольфрамового стержня до опыта,  $m_o$  – вес осадка.

После отмывки солей электролита взвешиваем массу порошка неодима и записываем как  $m_n$ .

Рассчитываем теоретический выход неодима по току.

$$m_{\text{теор}}^H = q \cdot I \cdot t / 26,8 \quad (13)$$

где  $q$  – грамм-эквивалент неодима (48),  $I$  – ток в А,  $t$  – время в часах.

Затем сравниваем массу теоретического выхода и массу, полученную в ходе опыта и определяем КПД процесса:

$$\mu_T = m_H / m_{\text{теор}}^H * 100\% \quad (14)$$

Делаем вывод о проделанной работе.

### **Охрана труда и техника безопасности.**

При работе на лабораторной установке необходимо соблюдать меры пожарной и электробезопасности.

Обратите внимание, что корпус электролизера нагревается до 200°C. Поэтому опускать и поднимать катод во время опыта необходимо только в тряпичных перчатках.

Анодный газ состоит из смеси газов: фтористого углерода (фреона), фтора и кислорода. Поэтому нужно следить за тем, чтобы газоотводная трубка из анодной зоны всегда была подключена к колонке с химпоглотителем.

### **Вопросы для защиты отчета о проделанной работе:**

Основные области применения неодима.

С каким металлом проводят металлотермическое восстановление и почему

Назовите состав электролита для получения неодима

Какое соединение является источником получения неодима

Назовите основные элементы электролизера.

Влияние различных факторов на КПД процесса.

### **Список литературы:**

1. Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Металлургия, 1960. – 384 с

3. Редкоземельные элементы. Технология и применение. / Под ред. Ф. Виллани. Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1985. – 375 с

4. Реакции неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2007. - 637 с.

8. Гребнев В.А., Дмитриенко В.П., Макаеев Ю.Н., Шаповал В.Ю. Электролитическое получение неодима // Металлургия цветных и редких металлов: Матер. II Междунар. конф. В 2-х томах. – Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. - Т.2. - С. 283-286.

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

## Получение неодима электролизом расплава

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу  
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по  
специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов современной  
энергетики


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.  
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN  
ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru