



# [12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 02206 A

[43] 公开日 1987年10月14日

(21) 申请号 87 1 02206

(22) 申请日 87.3.18

(30) 优先权

(32) 86.3.18 (33) US (31) 840762

(71) 申请人 通用汽车公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 拉姆·A·沙马

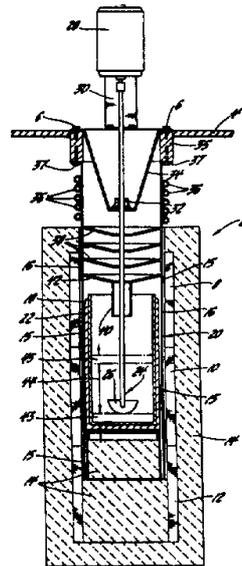
(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗才希 吴鸿亮

(54) 发明名称 稀土氯化物的金属热还原

(57) 摘要

一种新颖的高收率的金属热还原方法可以使稀土的氯化物和氯氧化物还原成大体上纯的稀土金属。该稀土氯化物原料被散布在含有相适应的熔融氯化物盐浴(44)和熔融金属收集池(43)的容器(22)。将足够的钠、钾和 / 或钙添加到该盐浴(44)中,从而相对于所存在的稀土产生化学计算的过量钙金属。搅拌和加热该盐浴(44)以便钙金属使稀土原料还原成稀土金属。停止搅拌,该还原的稀土金属则聚集在反应容器(22)的金属池(43)中。



## 权 利 要 求 书

---

1 . 一种使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于：在熔融氯化物盐浴中搅拌一种或多种稀土氯化物、稀土氯氧化物原料和稀土氯化物，该氯化物盐浴的容积大于所述原料的容积，并且该盐浴含有化学计算的过量钙金属以还原稀土，停止搅拌，以便还原的稀土金属、氯化物盐和一些过量的钙金属聚集在分离层(43、44、45)中，上述各层基本上没有夹杂其他所述的分离层的成分。

2 . 根据权利要求1 的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于所述的盐浴包括一种或多种碱金属或碱土金属的氯化物。

3 . 根据权利要求2 的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于所述的盐浴至少包括70% 氯化钙。

4 . 根据权利要求1、2 或3 任何一项所述的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于把取自碱和碱土金属的一种或多种的反应金属添加到盐浴中，其添加量是以原材料稀土为根据足以产生化学计算的过量钙金属。

5 . 根据权利要求4 的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于所述的碱和碱土金属包括钠。

6 . 根据权利要求1 至5 中任何一项所述的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于所述的稀土是取自由钪镧稀土合金、镧、铈、镨和钕组成的系列中的一种金属合金或多种金属。

7 . 根据权利要求1 至6 中任何一项所述的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于：添加一定数量的非稀土金属，从而足以产生熔解温度低于该稀土金属熔解温度的还原的稀土金属的合金或非稀土金属的合金，上述稀土金属或非稀土金属的合金被聚集在分离层(43)中，它基本上没有受到含盐层(44)和含钙金属层(45)的污染。

8 . 根据权利要求7 的使稀土原料还原成稀土金属的金属热还原方法，其特征在于所述的非稀土金属是取自由铁、锌和铝组成的系列中的一种或多种的金属。

## 稀土氯化物的金属热还原

本发明介绍将稀土氯化物、氟氧化物或其组合物还原成稀土金属的方法，本方法特别适用于低成本生产钕金属以用于钕-铁-硼磁铁中。

过去，用钐-钴合金( $\text{SmCo}_5$ )的烧结粉末制造工业生产的最强永久磁铁。最近，甚至根据轻稀土元素制造较强的磁铁且最好是钕和镨、铁和硼。这些磁铁含有稀土-铁-硼( $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )相。在美国专利-A-4,496,395、欧洲专利申请0108474、0144112、0133758和0125752(通用汽车公司)中，介绍了用稀土元素制成磁铁的那些磁性成分和加工方法。

稀土元素包括周期表中原子序数57至71以及原子序数39的钇。氟碳铈镧矿石和独居石矿石是重要的稀土源。采用若干有名的处理技术可以从这些矿石提取稀土的混合物。于是，用如洗脱和液-液萃取的一些常规方法可将这些稀土元素相互分开。

稀土金属一旦相互分离后，就必须将稀土金属从它们的化合物中还原为比较纯(95原子百分数或更纯些，视污染物而定)的各种金属以用于永久磁铁中。过去，这种最终还原既复杂又昂贵，因此显著地增加了稀土金属的成本。

稀土卤化物的初步还原是通过与较为电正性的金属，诸如钙、钠、锂和钾的反应而完成的。然而，稀土金属对诸如氧、硫、氮、碳、硅、硼、磷和氢这样一些元素具有很大的亲合力。因此如此产生的还原金属很容易被由稀土元素和这些元素形成的非常稳定的化合物所污染。这些反应的收率也是很低的(大约25%)，并且以小块金形态存在的这种金

属被碱金属氯化物渣包围。在1982年第19卷第三版的柯克奥氏默(Kirk-Othmer) 化工百科全书第846-850 页登载了最早的有关稀土氯化物还原的论述。

当今，采用电解法和金属热(非电解的)还原方法将稀土化合物大批地还原成纯度能满足工业使用的稀土金属。电解法包括：(1) 分解溶解于熔融碱或碱土盐中的无水稀土氯化物；(2) 分解溶解于熔融稀土氯化物(盐)中的稀土氧化物。

电解法的两个缺点包括：第一，使用最终消耗掉的昂贵的电极；第二，为了防止形成不合乎需要的含氧稀土盐(例如NdOCl)而使用了无水的氯化物或氟化物盐类、高温的电解槽操作(一般大于1000℃)、导致高电力费用的低电流效率和从稀土盐中得到低的金属收率(一般可回收盐中40%或小于40%的金属)。稀土-氟化物还原方法要求细心地控制电解盐槽的温度梯度以产生凝固的稀土金属球。如果能保证使还原金属流出和反复增强盐浴，则电解法的优点是可以使电解操作连续不断地进行。

最普通的金属热(非电解)方法是：(1) 用钙金属还原稀土氟化物(钙热法)；(2) 用氢化钙或钙金属扩散还原稀土氧化物。这两种方法的缺点均是间歇加工，必须在无氧化气氛中进行，而且这两种方法能量集中。在扩散还原的情况下，产品是一种粉末，该粉末在使用前，必须重复清洗使其净化。这两种方法包括许多工序。金属热还原的一个优点是从氧化物或氟化物中得到的金属收率一般大于90%。这些金属热还原方法对降低制造成本或提高磁铁级稀土金属的利用率都不抱很大希望。

编入本文的参考文献包括有欧洲专利申请0170372 和0170373(通用汽车公司)。这些专利申请介绍了新颖的、高收率的金属热还原稀土氧化物的方法。然而，在某些情况下，用稀土氯化物作为稀土还原法的原料可能是最好的。因此，本发明的主要目的是创造一种改进的金属热还

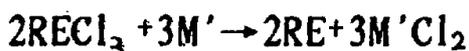
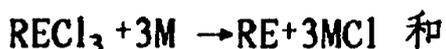
原稀土氯化物的方法。

可以按照本发明如下最佳的实施方案完成本发明的主要目的和其他目的。

通过电阻加热器或其他一些加热设备，可以使反应容器加热到要求的温度。容器壳体最好由基本上对熔融反应组分不起反化学作用，或者对熔融反应组分无害的金属或耐火材料制成。

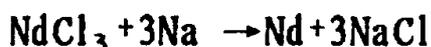
本发明方法的各种变化均要求搅拌第 I 族和 / 或第 II 族氯化物盐熔池中的起始稀土氯化物。下文将介绍如何使盐浴的成分调节到适合于含稀土的原料和还原金属的要求。在上述反应容器内形成一个熔融金属收集池，其比重大约和还原的稀土金属的比重相同。该熔池可以包括如铁、锌、稀土金属和铝这样一些金属。为了使熔池的熔解温度低于还原金属的升华温度，熔池的金属混合物最好是接近共晶的金属混合物。例如，在采用还原的钕金属来制造Nd-Fe-B 磁铁时，接近共晶的Na-Fe 收集熔池是非常切合实际的。下文将介绍最佳收集熔池的成分。

本发明详细地介绍通过如下所示的反应进行稀土氯化物的还原：

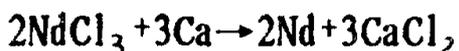


其中RE是在氯化物中具有+3氧化态的一种或多种的稀土元素，M为第 I 族金属，最好是钠；M'是第 II 族金属，最好是钙。如果稀土氯化物具有不同的氧化态（例如 $\text{SmCl}_2$ ），则应该按要求调节还原金属的数量以平衡反应式。可以采用第 I 族和第 II 族的还原金属混合物使以上所示的两个反应同时进行。

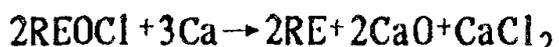
例如，如果稀土是钕而还原金属是钠，则该反应应该是：



如果稀土是钕而还原金属是钙，则该反应应该是：



此外，本发明还介绍通过下面所示的反应，以钙还原 稀土氯化物：



式中RE(稀土)是在氯化物中具有+3氧化态的一种或多种的稀土元素。

例如，如果稀土是钕，则该反应应该是：



上面所示的反应式描述了在稀土的氯化物和 / 或氯化物的金属热还原中所发生的主要反应。如果有足够的钙存在，那末在同样的反应容器内，在同样的时间，既可还原稀土氯化物，又可还原稀土氯化物。人们相信，正如本发明方法进行的那样，在一个反应容器内可能发生许多其他中间反应，但这不成为完全必要的特征，而且也不是理解本发明的实施所必要的。

为了进行稀土还原反应，将反应容器加热到组分熔点温度以上，但最好在还原金属的汽化温度以下。随着反应的进行，快速地搅拌该容器中的熔融组分以保持它们相互接触。现有技术的方法产生严重污染的球状稀土金属或盐和粉末的混合物。本发明方法的熔融盐浴和金属收集池的搅拌引起还原的稀土金属被吸引并且最终被收集在该池中。

还原的稀土金属和收集池具有大约7克/厘米<sup>3</sup>以上的密度，而盐浴的密度大约为2 - 4克/厘米<sup>3</sup>。所以，当停止搅拌时，在反应容器底部的净洁层中回收还原的金属。在净洁层熔化时可以放出此层，或在它凝固后从盐层分离出来。

本发明的方法比现有技术的方法具有许多优点。可优先地在比较低的温度，大约700℃时实施本发明的方法，尤其适合于以共晶混合物的组分形式回收稀土金属。由于本发明方法不是电解的，所以能耗低。更可取的是在大气压力下实施本发明方法。本方法可按间歇方式，或者按连续方式加以操作，而且很容易将诸如氯化钠(NaCl)和氯化钙(CaCl<sub>2</sub>)副

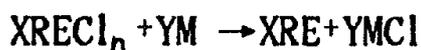


土金属形成具有较低熔点的合金。例如，铁(Fe)与钕形成低熔点共晶合金(11.5重量百分数Fe，熔点大约640℃)，锌(Zn)与钕形成低熔点共晶合金(11.9重量百分数Zn，熔点大约630℃)。一种接近共晶的铁和稀土合金的收集池对于还原的稀土元素的聚集是非常有效的。用附加的铁和硼可以对Nd-Fe共晶合金直接合金化而制造成具有最佳Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B磁性相的磁铁，这种磁铁在本说明书第一页列举的欧洲专利申请中曾谈到过。当需要保持收集池里符合要求的成分时可将若干种金属添加到该反应容器中。

如果最好是降低回收的稀土金属的熔点但又不保留该起降低熔点作用的添加金属，则可以把沸点比回收的稀土金属的沸点低得多的金属添加到该反应容器内。例如Zn在907℃沸腾，Nd(钕)在315℃沸腾。低熔点金属，如锌，可以用简单的蒸馏法很容易从回收的稀土金属中分离出来。

由于熔融稀土金属的腐蚀性，尤其是在盐助熔剂周围介质中残留的稀土金属的腐蚀性，因此用作反应容器的材料必须小心地选择。衬以氧化钇的氧化铝材料可能是令人满意的。也可以采用基本上由惰性金属，例如钽或自耗而无害的金属，例如铁所制造的容器。可以使用铁制容器盛装还原的稀土金属，尔后与铁制容器内的回收的稀土金属进行合金化以用于磁铁。

根据本发明的最佳实施方案，发现用第I族和第II族金属，尤其是用钠、钾和钙来还原稀土氯化物的新方法。它可以直接将还原金属加到反应器中，通过下面所示的反应达到稀土氯化物的还原：



按上式所示，则 $n \times x = Y$ 。如果熔池的CaCl<sub>2</sub>含量保持在70%以上，则可以添加Na或K，通过下面所示的反应： $\text{CaCl}_2 + 3\text{M} \rightarrow 2\text{MCl} + \text{Ca}$ 而在反应容器内产生钙金属。如果有大量氯氧化物存在，则必须有钙存在(它或者

通过直接添加，或者通过与钠交换反应而达到的)，因为氯氧化物不能被第 I 族金属直接还原。同时要快速搅拌还原金属和稀土氯化物，并使所有的组分在盐浴中保持相互直接接触。

最佳的操作温度范围大约是在 650°C 和 850°C 之间。在这样的温度下还原金属的损失不是一个严重问题，也不磨损反应容器。因为 Nd-Fe 和 Nd-Zn 的共晶温度低于 700°C，所以这样的温度范围适合于把  $\text{NdCl}_2$  还原成 Nd 金属。同样地，当稀土氯化物和氯氧化物弥散在氯化钠、氯化钙或氯化钾中时会降低稀土氯化物和氯氧化物的熔点温度。较高的操作温度是容许的，不过在较低的温度下操作有许多好处。为了使还原金属能很好地从助熔剂中分离出来，反应温度必须在还原的金属熔点以上或在合金化而形成的还原的金属或与另一种金属共同还原而形成的还原的金属的熔点以上。

在反应期间搅拌这些组分是很重要的。搅拌作用，例如快速搅拌使收集池的金属同盐浴混合。收集池的金属与由还原反应产生的稀土金属聚集成团。当停止搅动时，相当致密的稀土金属成为收集池的一部分，下沉到该反应器中的盐浴和未反应的还原金属层的下面。当稀土金属熔融时可以使其排出，或稀土金属凝固后也可以将其排除掉。

表 I 列出本发明所选用的元素的分子量 (m.w.)、比重 (sp.g.)、熔点 (m.p.) 和沸点 (b.p.)。

表 I

	(@25°C) <u>分子重量</u>	(@25°C) <u>比 重</u>	熔点 (°C)	沸点 (°C)
La	138.91	6.14	921	3457
LaCl <sub>3</sub>	245.27	3.842	860	>1000
Nd	144.24	7.004	1024	3300
NdCl <sub>3</sub>	250.60	4.134	784	1600
Pr	140.9	6.773	931	3512
PrCl <sub>3</sub>	247.27	4.02	786	1700
Sm	150.35	7.52	1077	1791
SmCl <sub>3</sub>	256.71	4.46	678	--
Ca	40.08	1.55	850	1494
CaO	56.08	3.25	2927	3500
Na	22.99	0.968	97.82	881
K	39.10	0.86	63.65	774
Fe	55.85	7.86	1537	2872
Zn	65.37	7.14	419.6	911
CaCl <sub>2</sub>	110.99	2.15	772	1940
KCl	74.56	1.98	770	1500**
NaCl	58.45	2.164	801	1465
55摩尔% CaCl <sub>2</sub> -45摩尔% NaCl		1.903*		
NaCl		1.596*		
CaCl		2.104*		

\* 在 727°C 时的计算值

\*\* 升华

图 I 表示具有内径12.7厘米和深54.6厘米，用螺钉6 固定在干燥箱底板4 上的炉缸2 。操作期间箱内的无氧化或还原气氛最好保持氧(O<sub>2</sub>)、氮(N<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O) 的含量各小于百万分之一。

通过具有内径13.3厘米和总长度45.7厘米的三个管状蛤壳式电加热部件 8、10和12对炉子加热。同耐火的绝缘材料14围绕在炉缸的侧面和底部。沿着炉缸20长度的不同位置，在炉缸20的外壁16安装热电偶15。使用一个中心定位热电偶连同比例带的温度控制器( 图中没有示出) 来自自动控制蛤壳式加热器10的中心温度。用一个数字式温度读出装置对其他三个热电偶进行监控，用变压器手动控制上部和下部的蛤壳式加热器8 和12而使整个炉子保持相当均匀的温度。

还原反应可以在不锈钢坩锅18承托的反应容器22中进行。图 I 的容器具有10.2厘米外径、12.7厘米深和0.15厘米厚。该容器被固定在不锈钢炉缸20中。在产品冷却后需要从该容器排除出去时，最好用钽金属材料制成反应容器22。

在还原过程中可以用钽金属的搅拌器24来搅动熔体。所给出的搅拌器具有一根 48.32厘米长的轴和焊接叶片26。由 100瓦可变速的马达28驱动该搅拌器，马达的容许操作速度直至每分钟 700转。该马达安装在支座30上。因此可以调节搅拌器叶片在反应容器中的深度。将搅拌器的轴支承在轴套32内，而轴套是装入环状支撑托架34中。托架是通过安装环35以螺钉37紧固在炉缸20上。将冷却水蛇管36固定在炉缸20顶部附近以便促进挥发的反应组分凝固和防止其逃逸。采用锥形的不锈钢挡板来回流蒸汽，并且防止反应的金属逃逸。回流产品通过管40滴到下部的挡板42。

当炉中的组分不搅拌时，这些组分分离成若干层：在收集池底部的稀土层43，在稀土层上面的氯化物盐浴层44以及在盐浴层上面的未反应的反应金属层45。

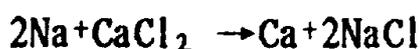
图2 是根据本发明把NdCl<sub>3</sub> 还原成Nd金属的一种理想化的流程图。

将氯化钕(NdCl<sub>3</sub>)和化学计算的过量还原金属(最好是钠和/或钙)一起加到反应容器中。添加足够的共晶金属,例如铁和/或锌的加入以形成接近共晶的钕合金。还原反应完全不受熔池成分中的第I族或第II族盐类比率的影响,即可以达到90%以上的回收率。但还原的稀土氯化物的容积应该小于熔融盐的容积。

图3 是根据本发明把NdOCl 还原成Nd金属的一种理想化的流程图。

将氯氧化钕(NdOCl)和化学计算的过量钙金属一起加到反应容器中。该反应的收率也完全不受氯化物盐浴的成分的影响。

图4 是用第I族元素(特别是钠)还原氯氧化物(NdOCl)的一种理想化的流程图。由于钠不能直接还原稀土氯氧化物,因此钠必须首先根据下面所示的反应与该盐浴组分反应产生钙金属:



为了使上面所示反应的平衡有利于钙的产生,以存在的总氯化物盐为基准,该盐浴至少含有70%(重量)的CaCl<sub>2</sub>。

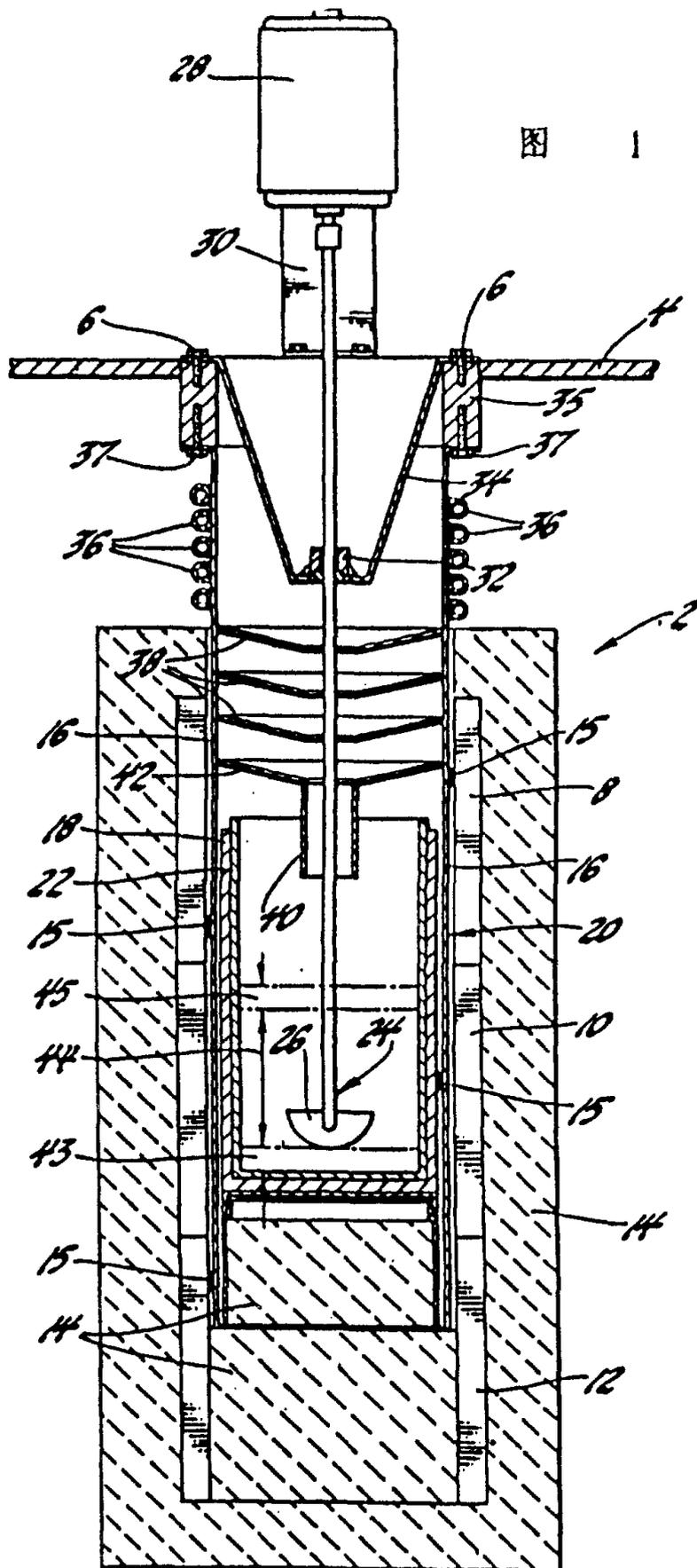
用每分钟大约600转的快速搅拌进行这些反应一小时,随后用每分钟大约60转慢速搅拌再进行一个小时。最好在该反应容器上面保持一层惰性气体,例如氮的覆盖层。待所有的氯化钕(NdCl<sub>3</sub>)或氯氧化钕(NdOCl)基本上被还原完后,继续用每分钟大约60转的速度进行慢速搅拌而使稀土金属下沉。于是停止搅拌,并且将这些组分保持在适当的高温下而使该容器中的各种不同液体分层。由于还原的钕共晶合金具有最大的比重,所以它聚集在容器的底部。残余的盐和未反应的还原金属聚集在钕合金上面,而且在容器冷却后和组分凝固后很容易被去除掉。

这样产生的钕合金可与附加元素以合金化来制造永久磁铁的成分。这些磁铁合金可以用旋转熔体的方法加工,或可以对它们进行研磨,而且也可以采用传统制造钕钴磁铁的一些技术对这些磁铁合金进行加工。

虽然本发明较详细地介绍的是有关 $\text{NdCl}_3$  或 $\text{NdOCl}$  的还原，但是同样可适用于还原其他单一种稀土元素的氯化物或稀土氯化物的混合物。这是由于第Ⅰ族和第Ⅱ族的氯化物比任何稀土氯化物稳定和 $\text{CaO}_2$ 比稀土氧化物稳定的事实所引起的。虽然在过去属于本技术领域的技术人员已经确定了稀土氯化物和第Ⅰ族和第Ⅱ族金属氯化物的有关自由能，但是在本发明之前，他们还不知道第Ⅰ族或第Ⅱ族金属在非电解的液相工艺过程中可以有效地和干净地还原稀土氯化物。如果应用欧洲专利申请0170373 所作出的公开内容和在此所作出的公开内容，那末属于本技术领域的技术人员便能同时还原稀土氧化物和稀土氯化物的混合物。如果需要，通过本发明的方法可以同时还原过渡金属，例如Fe和Co的氧化物或氯化物和稀土氯化物。

总之，本发明已研究出一种新的和成本低的将稀土氯化物还原成高纯度稀土金属的方法，该方法有效率超过90%。本方法需要形成一种合适的以熔融金属氯化物为基的熔池，在其中以化学计算的过量还原金属，例如钠和/或钙和稀土氯化物一起搅拌。而稀土氯化物可以用分散于金属盐浴的钙金属或至少含70%（重量） $\text{CaCl}_2$  的金属盐浴中的钠金属直还原。

当反应完毕和停止搅动时，这些组分下沉到一些分离层中，在分离层冷却和凝固时它们很容易被分离开。另一个可供选择的方案是，当还原的稀土金属还是熔融状态时，可以将它从反应容器的底部排放出来。在熔融金属排放完后，可以重新增强熔池，以便进行下一炉操作，使该方法基本上成为连续操作的方法。



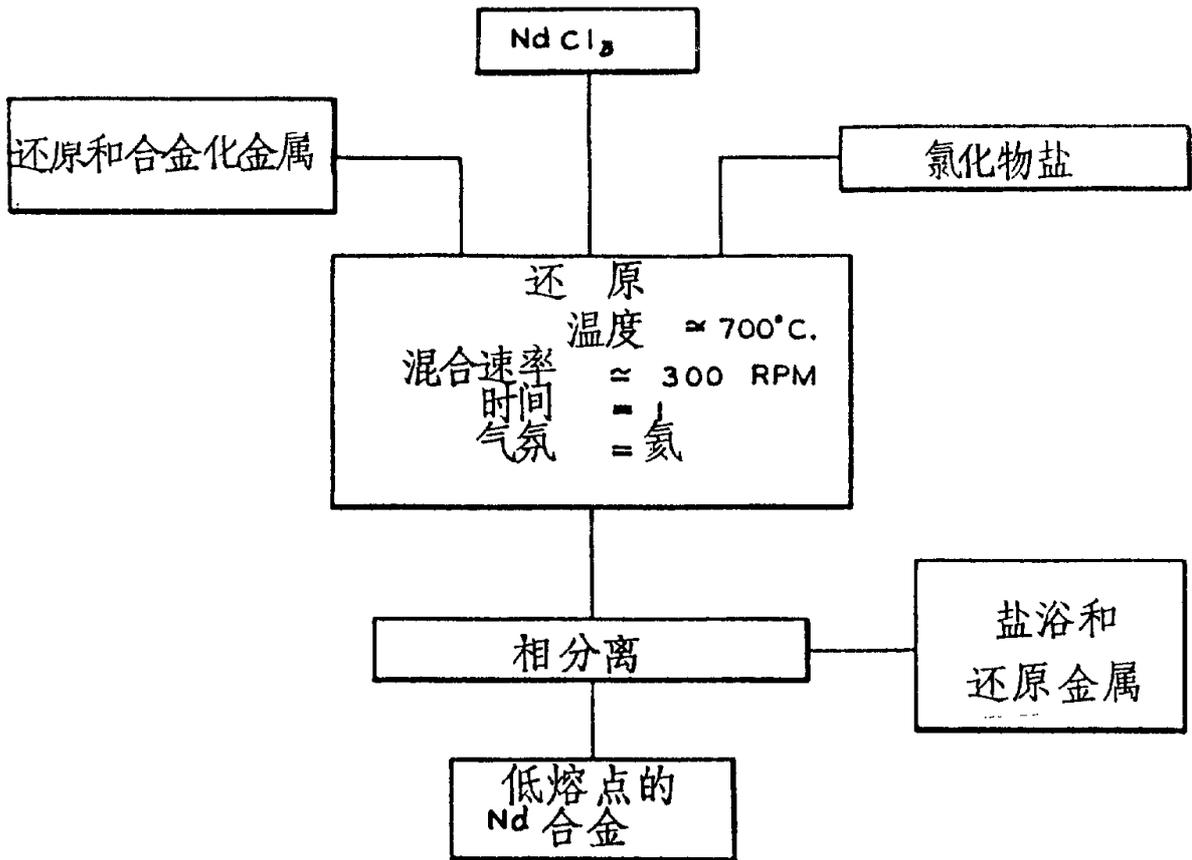


图 2

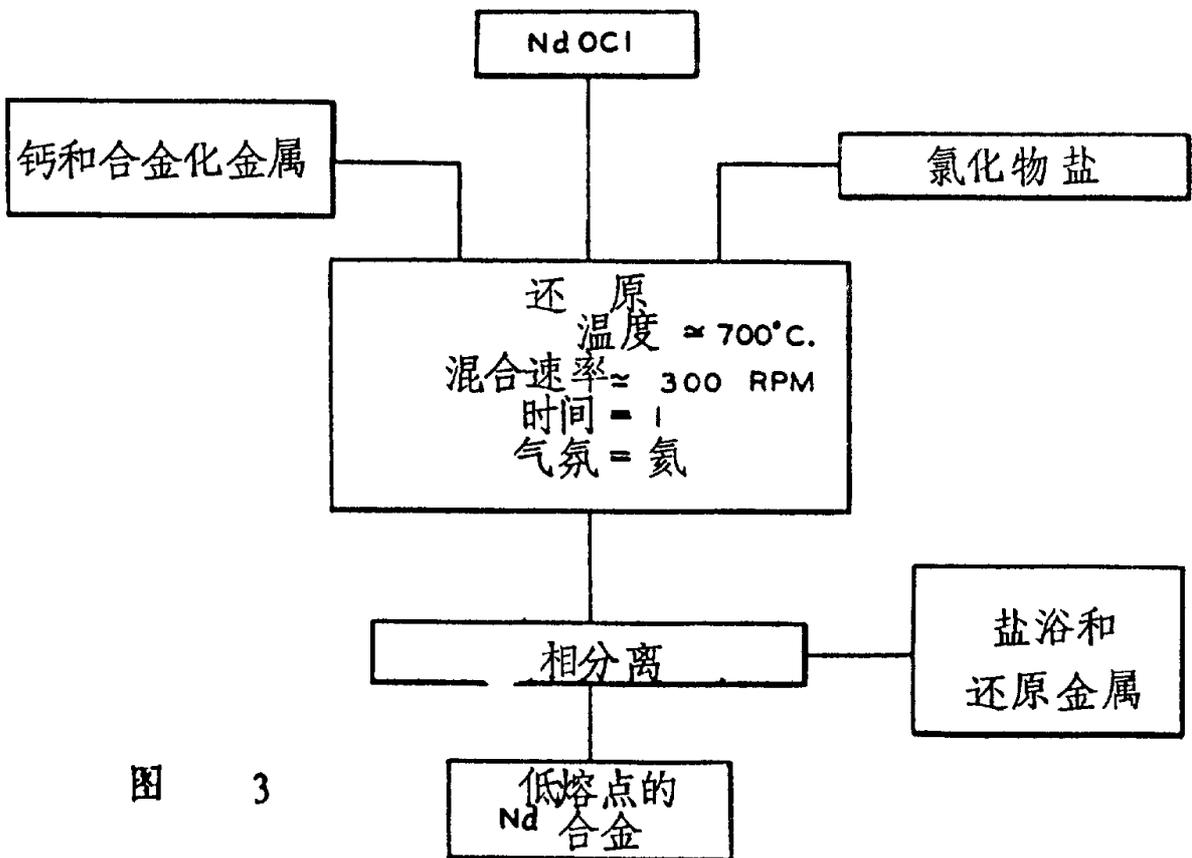


图 3

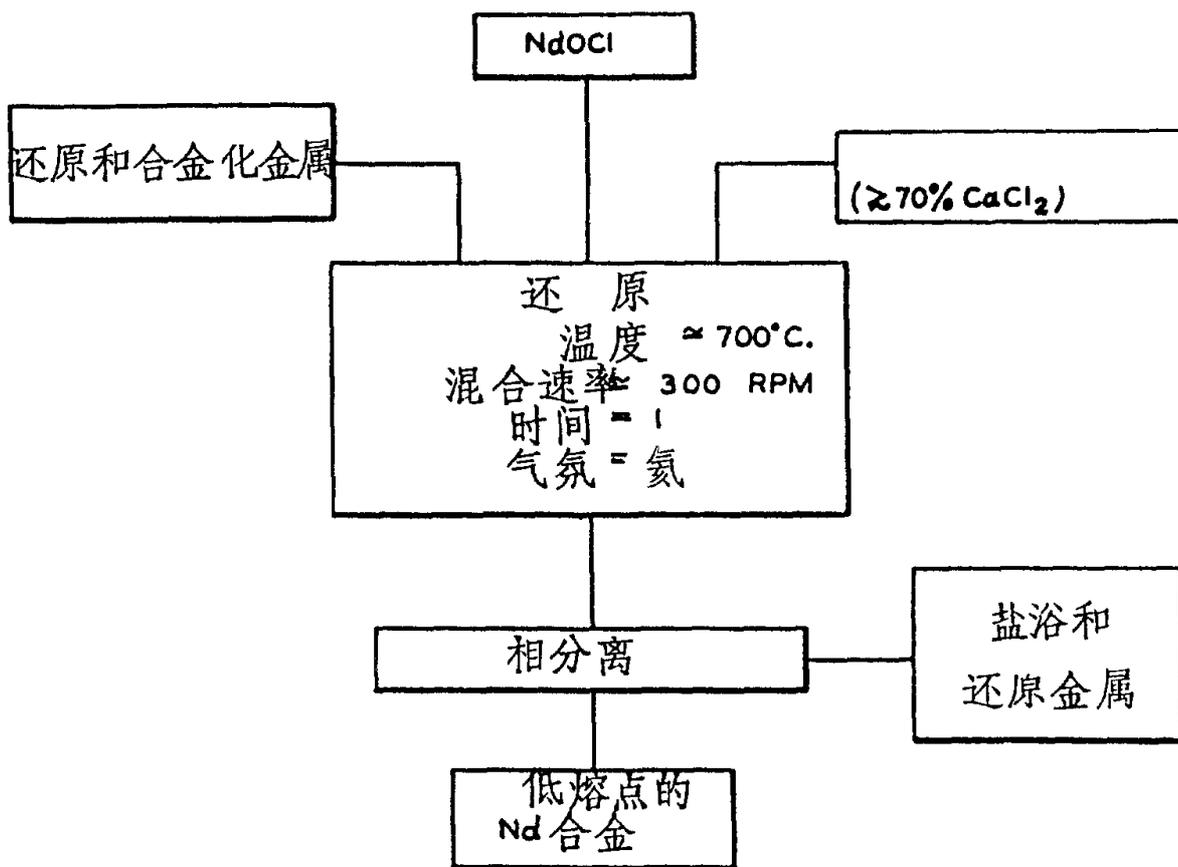


图 4