



选择性还原铟-镱-镨富集物制备金属镱和铟

郝占忠, 许林成

(包头师范学院 化学学院, 包头 014030)

摘 要: 基于物理化学基本理论分析金属镨还原铟-镱-镨富集物制备金属镱、铟的可行性, 在此基础上, 以铟-镱-镨富集物为原料, 金属镨为还原剂, 采用选择性还原方法, 研究由铟-镱-镨富集物制备金属镱、铟时反应温度对还原率和收率的影响, 并对稀土分离效果和非稀土杂质的去除能力进行分析。结果表明: 还原率与收率随温度升高而增加, 在铟-镱-镨富集物与金属镨摩尔比为 1:2.5、系统压力为 0.1 Pa 条件下, 当温度为 1600 K、保温时间为 1.5 h 时, 金属镱的还原率为 92.1%、收率为 91.2%、金属镱的纯度为 99.83%(含 24 个杂质); 当温度为 2000 K、保温时间为 2.0 h 时, 金属铟的还原率为 85.4%、收率为 84.3%、纯度为 97.12%。选择性还原法对分离富集物中的稀土效果显著, 对去除非稀土杂质也有一定效果。

关键词: 铟-镱-镨富集物; 选择性还原; 金属铟; 金属镱; 物理化学分析

文章编号: 1004-0609(2018)-12-2590-08

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

铟-镱-镨富集物是风化壳淋积型稀土矿经简单萃取分离后得到的副产品, 主要含有铟、镱、镨、钇及少量或微量其他稀土元素和非稀土元素, 其组成因生产厂家及其所用原料和生产工艺不同而略有差异^[1]。其中, Yb_2O_3 含量约为 60%~80%(质量分数), Tm_2O_3 和 Lu_2O_3 含量约占 10%。由于各组分含量相差较大, 给萃取分离制取高纯度 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 产品增加了难度, 所以国内大部分稀土分离厂多半以铟-镱-镨富集物形式堆存^[2]。如何合理、有效地利用铟-镱-镨富集物一直是稀土工作者较为关注的问题。目前主要有两种利用方式, 其一是采用湿法冶金新技术、新工艺进一步分离提纯富集物, 获得单一 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 产品。如廖春发等^[3]利用 Cyanex272- P_{507} 浸渍树脂协同萃取色层分离技术实现了铟-镱-镨富集物三者的完全分离。杨凤丽等^[2]以 $\text{C272}+\text{P}_{507}$ 新型混合萃取剂代替单一的 P_{507} 萃取剂, 先进行 Tm/Lu 粗分离, 再进行 Tm/Yb 和 Yb/Lu 细分离的优化工艺, 降低了酸、碱消耗, 可节省酸、碱 40% 以上。邓佐国等^[4]采用 $\text{P}_{507}\text{-HCl}$ 体系进行 $\text{Tm}/\text{Yb}/\text{Lu}$ 三出口萃取粗分离和 P_{507} 萃淋树脂萃取色层分离提纯相衔接的方法, 成功地实现了铟-镱-镨富集物的全分离, 分别获得纯度大于 99.95% 的 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Lu_2O_3 产品。其二是利用火法冶金技

术由铟-镱-镨富集物直接制备金属镱或者金属镱和铟。如吴炳乾等^[1]分析了镨热还原铟-镱-镨富集物制备金属镱时稀土杂质和非稀土杂质的行为, 制得了金属直收率为 85%~90%、纯度为 98% 的金属镱。邓汝富等^[5-6]分析了镨热还原氧化镱富集物制备金属镱的热力学可行性, 并制得了直收率为 87%、纯度(Yb/RE) 为 99% 金属镱。

采用廉价的铟-镱-镨富集物制备金属镱不仅可以大幅度降低金属镱的生产成本, 而且由于富集物中大部分镱已被提取出来, 使得铟、镨得到富集, 还能简化铟-镱-镨的分离工艺, 从而提高生产厂家的综合经济效益^[7]。同时, 金属镱和铟也是重要的稀土功能材料的添加剂, 材料中加入少量金属镱或铟可有效提高材料的使用性能。如用金属镱制作的传感器既是研究岩土爆炸力学的最佳传感器, 也是国防工程急需的特种高压传感器^[8]; 利用金属镱捕获中子的能力, 在核能领域也有非常重要的应用价值^[9-10]; 金属镱作为变质剂可以有效细化晶粒, 提高材料的力学性能^[11-13]; 添加镱的镱铁合金具有较好磁致伸缩性能, 可用于航海声呐装置上^[6]。作为功能材料添加剂的金属铟也已显示出某些特殊的性能, 有望得到推广和应用。

由于金属镱、铟在一些特殊功能材料中具有不可

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21364007, 51563019); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2015MS0516); 包头师范学院阴山学者培养计划(01135005/047)

收稿日期: 2017-10-16; **修订日期:** 2018-01-20

通信作者: 许林成, 讲师; 电话: 13664846973; E-mail: 18438602389@163.com

替代的作用, 因此近来用高纯氧化铟制备高纯金属铟的研究开始活跃起来^[14-15], 而用铟-镱-镱富集物同时制备金属铟和铕的研究目前尚未见报道。因此, 本文作者拟以铟-镱-镱富集物为原料, 金属镱为还原剂, 在特制的反应装置中, 采用选择性还原的方法, 通过控制反应的物理化学条件, 由铟-镱-镱富集物同时制备金属铟和金属铕。

1 热力学分析

铟-镱-镱富集物中的氧化铟、氧化铟和氧化镱之间是否形成固溶体, 至今未见报道。对所用原料进行 XRD 分析(见图 1), 仅检测到有 NdGdO₃ 存在, 其他稀土均以单一氧化物存在。因此在进行热力学分析时, 为了简化计算, 假设铟-镱-镱富集物为简单的混合氧化物, 并据此根据热力学数据^[16]分别求出不同温度 $T(K)$ 下还原反应(1)、(2)、(3)的标准摩尔反应吉布斯焓变 $\Delta_r G_m^\ominus (kJ \cdot mol^{-1})$ 和压力为 0.1 Pa 下的 $\Delta_r G_m (kJ \cdot mol^{-1})$, 并将计算结果绘制成如图 2 所示的 $\Delta_r G_m$ 和 T 关系图。

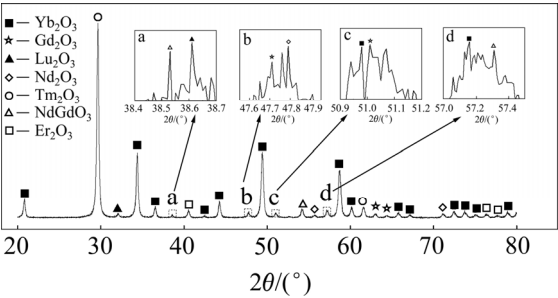
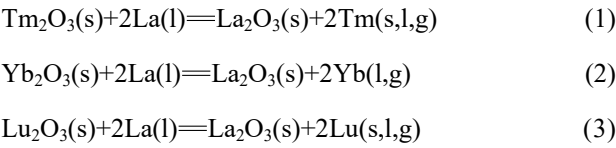


图 1 铟-镱-镱富集物的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of thulium-ytterbium-lutetium enrichments

表 1 金属铟、镱、镱的蒸气压

Table 1 Vapor pressures of metallic thulium, ytterbium and lutetium

Metal	p/Pa									
	1100 K	1200 K	1300 K	1400 K	1500 K	1600 K	1700 K	1800 K	1900 K	2000 K
Tm	0.679	5.28	29.5	130	458	1380	3620	8480	17200	55800
Yb	2740	9320	25700	61100	128000	—	—	—	—	—
Lu	—	1.62×10^{-7}	—	6.99×10^{-5}	7.80×10^{-4}	6.42×10^{-3}	4.08×10^{-2}	2.11×10^{-1}	9.07×10^{-1}	3.23

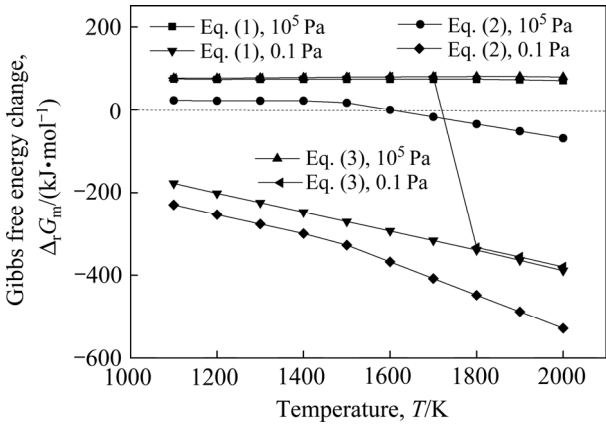


图 2 不同压力下反应的 $\Delta_r G_m$ 和 T 关系
Fig. 2 Relationships between $\Delta_r G_m$ and T under different pressures

由图 2 可知, 标准压力(1×10^5 Pa)下, 温度在 1100~2000 K 范围内反应(1)、(3)不能进行, 反应(2)在 1600 K 以上可以进行。当压力为 0.1 Pa 时, 反应(1)、(2)在 1100~2000 K 的温度范围内可以进行, 反应(3)在 1800 K 以上才可以进行。3 个反应的吉布斯焓变关系为 $\Delta_r G_m(\text{Eq. 3}) > \Delta_r G_m(\text{Eq. 1}) > \Delta_r G_m(\text{Eq. 2})$, 表明还原反应的先后顺序应为反应(2)、反应(1)、反应(3), 这与 SHIMAKAGE 等^[17]的研究结论一致。这也说明只要设计结构合理的实验装置、创建完善的工艺条件, 用金属镱还原铟-镱-镱富集物时, 氧化铟、氧化铟和氧化镱就能依顺序先后还原分离。

另一方面, 利用金属铟、金属镱、金属镱的蒸气压^[18](见表 1), 可以近似利用两种金属的蒸气压之比来估算 3 种金属之间的相互分离系数 β (假设活度系数均为 1)^[19], 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 金属铟、金属镱、金属镱三者之间的分离系数数值很大, 只要设计适当的还原-蒸馏装置、控制还原-蒸馏的动力学条件(温度、压力等), 不仅可实现富集物的选择性还原, 而且可实现金属镱和金属铕的良好分离。

表 2 金属铥、镱、镱间的分离系数

Table 2 Separation coefficients of metallic thulium, ytterbium and lutetium

Temperature/K	$\beta_{\text{Yb/Tm}}$	$\beta_{\text{Yb/Lu}}$	$\beta_{\text{Tm/Lu}}$
1100	4030	—	—
1200	1770	5.75×10^{10}	3.26×10^7
1300	873	—	—
1400	471	8.74×10^8	1.86×10^6
1500	279	1.64×10^8	5.87×10^5
1600	—	—	2.15×10^5
1700	—	—	8.86×10^4
1800	—	—	4.02×10^4
1900	—	—	1.90×10^4
2000	—	—	1.73×10^4

2 实验

2.1 实验原料

实验所用铥-镱-镱富集物的化学成分见表 3，金属镱的化学成分见表 4。

表 3 铥-镱-镱富集物的化学成分

Table 3 Chemical composition of thulium-ytterbium-lutetium enrichments (mass fraction, %)

Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
0.54	0.49	0.07	<0.01	1.57	1.80	1.08
Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
2.79	0.31	0.39	0.98	5.38	9.81	64.95
Lu ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Igloss	
9.80	0.02	0.28	0.16	0.10	2.16	

表 4 金属镱的化学成分

Table 4 Chemical composition of metallic lanthanum (mass fraction, %)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
>98	0.24	0.27	0.49	<0.01	0.30
Al	Si	Fe	Ca	Mg	
0.12	0.02	0.28	<0.005	0.0034	

2.2 实验装置

实验装置如图 3 所示，其特别之处在于配有两个独立的具有风冷功能的金属接受器，通过连接杆将二

者相互连接，根据需要可以上下提升、旋转和互换，有利于分别接收金属镱和金属铥，并且在坩埚与接收器之间配置具有多孔筛板的钼套筒。

2.3 实验方法

根据预备实验的结果，将经 900 ℃焙烧后的铥-镱-镱富集物与金属镱屑按照摩尔比($n_{\text{(Yb+Tm)}}/n_{\text{(La)}}$)为

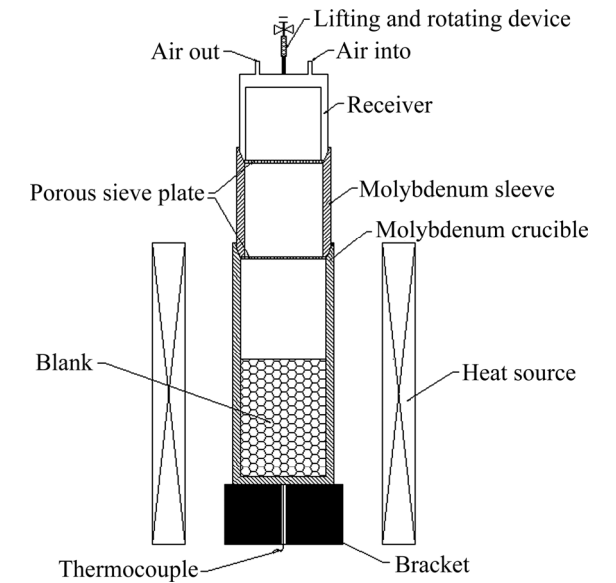


图 3 实验装置示意图
Fig. 3 Schematic diagram of experimental device

1:2.5 的比例混合均匀后，压制成 $d\ 20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 的料坯，取 1 kg 料坯置于图 3 所示的金属钼制坩埚内，配置钼套筒和金属接收器。通过真空机组将实验装置系统的压力降至 0.1 Pa，然后升温至预设温度，保温 1.5 h 后随炉冷却至 1000 K 以下。再利用金属接收器上方的提升、旋转装置移开已冷凝有金属镱的接收器，并将另一个接收器配置在钼套筒上，在 0.1 Pa 的压力下升温至另一预设温度保温 2 h 后，然后冷却至室温，分别取出接收器、套筒和坩埚进行称量，并对套筒和接收器中的金属进行分析检测，考察还原反应温度对金属镱、金属铥的还原率、收率和稀土分离效果和非稀土杂质去除能力的影响。

还原率 y 与收率 η 的计算方法如下：

$$y=(m_r/m_t) \times 100\%$$
 (4)

$$\eta=(m_j/m_t) \times 100\%$$
 (5)

式中： m_r 为接收器和套筒上沉积的金属质量； m_j 为接收器内沉积的金属质量； m_t 为按反应式计算的理论金属质量。

用TB2002型2000 g/0.01 g电子秤称量物料质量,用双铂铑热电偶测量还原反应的温度,使用复合真空计测定系统压力,用ICP-AES法测定稀土杂质,用光谱法测定非稀土杂质,稀土总量采用化学容量法,实验数据均取双样分析结果的平均值。

3 结果与讨论

3.1 还原反应温度对氧化物还原率的影响

图4所示为铈-镱-镱富集物与金属镱屑摩尔比为1:2.5、系统压力为0.1 Pa、金属铈和金属铈还原保温时间分别为1.5 h和2 h的情况下氧化铈和氧化铈的还原率 y 与温度 T 的关系。

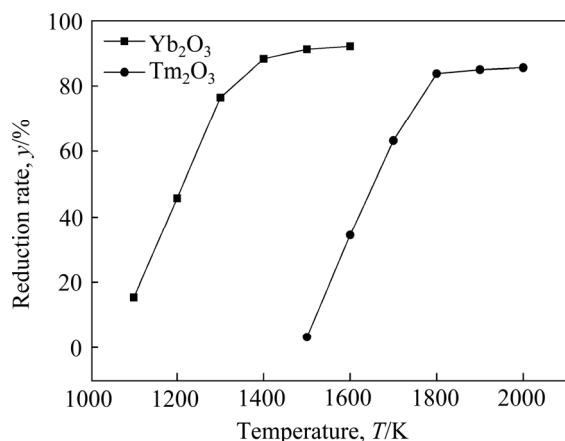


图4 还原率 y 与温度 T 的关系

Fig. 4 Relationship between reduction rate y and temperature T

由图4可知,不论氧化铈还是氧化铈,其还原率都随温度升高而增加。1100 K时,氧化铈的还原率为15.4%;1500 K时,氧化铈还原率为91.2%;1600 K时,氧化铈还原率为92.1%;当温度超过1500 K时,氧化铈的还原率增幅不大。1500 K时,氧化铈的还原率仅为3.2%;1900 K时,氧化铈还原率达到85.0%;2000 K时,氧化铈还原率为85.6%,只比1900 K时的还原率增加了0.6%。金属镱还原氧化铈的初始温度比还原氧化铈的初始温度低,而且氧化铈的最终还原率比氧化铈的还原率低。这是由于温度对还原率的影响主要包括热力学和动力学两方面。就热力学而言,因为反应(1)、(2)为吸热反应,升高温度将使反应的标准平衡常数增大,有利于还原反应进行,增大还原反应的限度,从而提高了还原率。就动力学而言,由Arrhenius公式可知,升高温度能显著加快还原反应的速率,提高还原率。但是在还原反应后期由于产物层

La_2O_3 增多,液态金属镱向铈-镱-镱富集物表面扩散的时间延长,使得受扩散控制的还原反应速率下降^[20],导致氧化铈和氧化铈的还原率增幅较小。另一方面,当反应温度过高时,金属镱、富集物和已生成的氧化镱会形成固-液烧结相,从而使料坯的孔隙度下降,导致金属镱、金属铈和金属铈的扩散阻力增大,阻碍了还原反应的有效进行,使得还原率增幅减小。

对比图4中氧化铈和氧化铈的还原率还可知,1500 K时氧化铈与氧化铈的还原率之比为91.2:3.2,1600 K时氧化铈与氧化铈的还原率之比为92.1:34.5,说明金属铈和铈在1500 K时比1600 K时易于被还原分离,也就是说低温易于还原分离,高温不利于还原分离。这是由于1500 K时金属铈仍为固态,金属铈从反应界面穿过产物层向表面扩散-迁移的时间长、速度慢,限制了金属镱还原氧化铈反应的速率,但1600 K时由于升高温度可加快这一扩散、迁移进程,使得反应速率和还原率有所增加,其结果表现为1600 K时氧化铈与氧化铈的还原率之比较1500 K时高,造成金属铈和金属铈的分离效果变差,因此,控制合理的还原反应温度,可有效提高金属的分离程度。

3.2 还原反应温度对金属收率的影响

图5所示为铈-镱-镱富集物与金属镱屑摩尔比为1:2.5、系统压力为0.1 Pa、金属铈和金属铈还原保温时间分别为1.5 h和2 h的情况下金属铈和金属铈的收率 η 与温度 T 的关系。

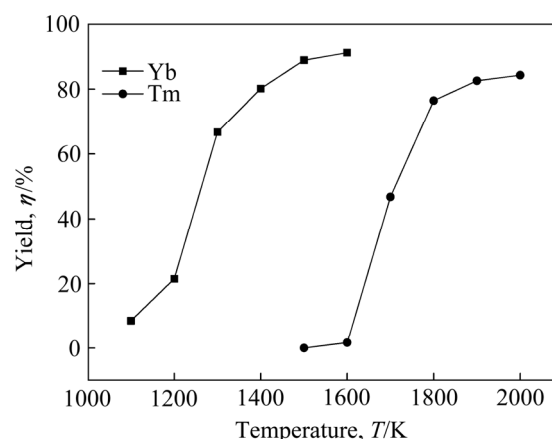


图5 金属收率 η 与 T 温度的关系

Fig. 5 Relationship between yield η and temperature T

由图5可知,在不同的温度范围内,金属铈和金属铈的收率都随温度升高而增加。金属铈的收率在1100 K时为8.6%,在1500 K时达到88.9%,在1600 K时为91.2%,在1500 K以上收率增加缓慢。与文献[1, 4-6]所得结果相比,金属铈的收率提高了1.2%~

6.2%。温度对金属铈收率的影响基本与对金属镱的影响趋势一致,只是反应温度需更高一些,1600 K 时,金属铈的收率仅为 1.7%;1900 K 时,收率达到 82.6%;2000 K 时,收率为 84.3%。产生这些现象的主要原因就是温度升高不仅促进了还原反应的反应性,也加快了反应的速率,这与温度对还原率的影响规律和机制基本一致。此外,对比图 4、5 可知,1600 K 时,金属铈的收率比还原率低很多(约 32.8%),而且金属铈的最高收率比金属镱的最高收率低近 7%。前者主要是由于在此还原温度下,钼套筒的温度低于金属铈的熔点,还原蒸发出来的金属铈蒸汽优先冷凝沉积在套筒上而未能进入接收器内所致。后者是由于随着还原反应时间的延长,金属镱在还原氧化镱和氧化铈过程中形成了大量 La_2O_3 层,阻碍了金属镱向内扩散和金属铈向外扩的速率,从而使氧化铈的还原反应速率下降,导致金属铈的收率偏低。当然过高的还原反应温度,也加速了金属镱、富集物和已生成的氧化镱之间的烧结,致使料坯的孔隙度下降,进一步恶化了金属镱和金属铈的扩散能力,阻碍了还原反应的有效进行,使得金属铈的收率下降。

另外,对比图 4、5 还可知,随着还原反应温度的升高,金属镱和铈的收率越来越接近其还原率,这是因为随着还原反应温度的升高,套筒的温度也在逐渐升高,那些在反应前期沉积在套筒上的金属镱、铈不断地进行二次挥发、蒸馏,最终沉积在金属接受器内,从而提高了金属镱、铈的收率。

3.3 金属镱、铈中稀土分离效果分析

为了评价由铈-镱-镱富集物制备金属镱和金属铈的稀土分离效果,需要分析对比铈-镱-镱富集物中稀

土配分和金属镱、金属铈中稀土杂质的含量,表 5 为 1600 K 和 2000 K 下所制备的金属镱、金属铈产品的成分分析结果。

比较表 3、5 可知,1) 选择还原法可有效地将镱与其它稀土分离,金属镱中稀土杂质含量明显低于铈-镱-镱富集物中稀土配分,金属镱中稀土杂质总量比富集物下降了 99.84%,金属镱的相对纯度($\text{Yb}/\Sigma\text{RE}$)达到 99.94%,较文献[1, 4]报道的结果提高了 0.94%。由热力学数据^[16]计算可知,在压力为 0.1 Pa、温度为 1600 K 时,金属镱不能与 CeO_2 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Lu_2O_3 发生还原反应,且这些氧化物的蒸气压很低,不太可能挥发沉积在接收器中,因此,金属镱中的 Ce、Gd、Tb、Lu 含量较低;而富集物中其它稀土氧化物在上述条件下可以被金属镱还原为稀土金属,但其还原反应性较 Yb_2O_3 弱,通常在反应后期才能进行,且蒸气压比金属镱低,熔点比金属镱高(金属铈与镱相近),其蒸气在未上升到金属接收器前就先沉积在钼套筒内,因此,这一部分稀土杂质在金属镱中的含量也较低。2)金属铈中除镱以外的稀土杂质含量也都低于铈-镱-镱富集物中稀土配分一个数量级,金属铈中稀土杂质总量比富集物下降了 97.88%,金属铈的相对纯度($\text{Tm}/\Sigma\text{RE}$)达到 98.10%。同样,由热力学数据^[16]计算可知,在压力为 0.1 Pa、温度为 2000 K 时,富集物中所有稀土氧化物都可以还原为稀土金属,但这些稀土金属能否沉积在接收器中,取决于金属的蒸气压、熔点、接收器温度和套筒温度高低(或装置的温度梯度)。对于蒸气压比金属铈高、熔点比金属铈低很多的一些稀土金属,由于在接收器中不能冷凝下来,而是通过装置的缝隙溢出接收器,熔点高的沉积在套筒上,只有熔点与金属铈相近的稀土金属才能进入接收器中,

表 5 金属镱、金属铈的化学成分

Table 5 Chemical composition of metallic ytterbium and lutetium

Product	Mass fraction/%							
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Metallic ytterbium	0.0015	<0.001	<0.001	<0.0005	0.0031	0.012	0.0011	0.0013
Metallic lutetium	0.47	0.023	0.028	0.17	0.027	0.0018	0.084	0.035

Product	Mass fraction/%							
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Ca
Metallic ytterbium	0.0018	<0.00025	<0.00025	0.033	matrix	<0.001	<0.00025	0.023
Metallic lutetium	0.044	0.087	0.18	matrix	0.53	0.16	0.072	0.017

Product	Mass fraction/%							
	Mg	Fe	Al	Si	Mo	Ni	Zn	Mn
Metallic ytterbium	0.046	0.014	0.0068	0.0010	0.0050	0.0053	0.0042	0.0031
Metallic lutetium	0.016	0.26	0.067	0.12	0.27	0.032	0.0021	0.18

而金属铟偏高主要是由于长时间的蒸馏富集在接收器中形成的。当然,由于稀土金属之间的物理化学性质非常相似,在还原-蒸馏过程中,部分稀土杂质可能会与金属铟形成金属间化合物或出现互溶现象^[21],造成杂质的蒸气压下降,挥发程度降低,从而促进了与基体金属铟的分离和纯化。3) 铟、镱、镨之间获得了较好的分离。这是因为还原反应(1)、(2)、(3)的开始反应温度不同,金属铟、镱、镨的蒸气压和熔点不同,加之实验装置的温度梯度合理可控,有利于使金属接收器的温度控制在易于冷凝金属铟和铟的范围内。这也说明,只要富集物中各氧化物之间的还原反应性、金属蒸气压、熔点等物理化学性质存在较大的差异,通过设计合理的、具有较大温度梯度的反应装置就可进行有效地分离富集物中的铟、镱、镨。

3.4 金属铟、铟中非稀土杂质去除效果分析

进一步分析表5数据可得,金属铟产品中9个非稀土杂质总量为0.11%,24个杂质元素的总量为0.17%,金属铟纯度达到99.83%;金属铟产品中9个非稀土杂质总量为0.96%,24个杂质总量为2.88%,金属铟纯度达到97.12%,非稀土杂质得到了有效去除。与文献[1,4]报道的结果相比,不仅考察的杂质元素从12个增加到24个,而且金属的纯度也提高了1.83%。非稀土杂质在金属铟、铟中的分离沉积规律与稀土杂质的行为有相似之处,在金属铟或铟的还原温度下,其蒸气压比金属铟或铟高且熔点高的杂质将沉积在接收器下方的套筒内,蒸气压比金属铟或铟高且熔点低的杂质将通过装置的缝隙挥发至接收器外面,只有蒸气压和熔点与金属铟或铟相近的杂质将沉积在接收器内,那些在该温度下不能被还原为金属的非稀土杂质不会进入金属铟或铟中而留在坩埚内。实际上,非稀土杂质在金属中的含量与其在原料和金属铟中的多少有关,也与其还原反应性、蒸气压,熔点、装置的结构、还原温度、冷凝区域温度有关,还与还原反应过程中这些非稀土杂质的演变行为有关。综上所述,由铟-镱-镨富集物还原制备金属铟时温度应适度的低些,制备金属铟时温度应适度的高些,这样有利于分离和纯化金属铟和铟。

4 结论

1) 采用选择性还原铟-镱-镨富集物可同时制得纯度为99.83%的金属铟和97.12%的金属铟。

2) 选择性还原铟-镱-镨富集物对金属铟、铟中的

稀土分离效果显著,对非稀土杂质去除也较有效。

3) 在不影响还原反应性和金属收率的情况下,采用选择性还原法制备金属铟时温度应尽量低些,制备金属铟时温度应适当的高些,以利于金属中杂质元素的分离和去除。

REFERENCES

- [1] 吴炳乾,张耀文,丁晓玲. 铟镱镨富集物的铟铟热还原研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997, 130: 13-17.
WU Bing-qian, ZHANG Yao-wen, DING Xiao-ling. Study on La-reduction and Ce-reduction of the enriched oxides of thulium ytterbium and lutetium[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997, 130: 13-17.
- [2] 杨凤丽,邓佐国,徐廷华. 铟镱镨富集物萃取分离优化工艺与传统工艺分析比较[J]. 江西理工大学学报, 2007, 28(3): 6-9.
YANG Feng-li, DENG Zuo-guo, XU Ting-hua. Comparison between optimized process and traditional process of the enriched oxides of thulium, ytterbium and lutetium by solvent extraction[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2007, 28(3): 6-9.
- [3] 廖春发,焦芸芬,邱定蕃,薛济来. Cyanex272-P₅₀₇ 浸渍树脂协同萃取色层分离铟镱镨的研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 249-253.
LIAO Chun-fa, JIAO Yun-fen, QIU Ding-fan, XUE Ji-lai. Separating of thulium, ytterbium, lutetium by cooperative extraction chromatography with Cyanex272-P₅₀₇ impregnated resin[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(2): 249-253.
- [4] 邓佐国,徐廷华,黄树威,费文根,胡水波,张峰亮,王速. 铟、镱、镨富集物全分离新工艺的研究[J]. 江西有色金属, 1994, 8(2): 40-42.
DENG Zuo-guo, SUN Ting-hua, HUANG Shu-wei, FEI Wen-gen, HU Shui-bo, ZHANG Feng-liang, WANG Su. Study on the new technology of total separation of thulium, ytterbium and lutetium enrichment[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 1994, 8(2): 40-42.
- [5] 邓汝富,方诚厚,吴炳乾,肖房春,张文. 用氧化富集物制取金属铟的热力学分析[J]. 稀有金属, 1996, 20(5): 397-399.
DENG Ru-fu, FANG Cheng-hou, WU Bing-qian, XIAO Fang-chun, ZHANG Wen. Thermodynamic analysis of preparation of metallic ytterbium with ytterbium oxide enrichment[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(5): 397-399.
- [6] 邓汝富,方诚厚,吴炳乾,肖房春,张文. 用氧化富集物制取金属铟的工艺研究[J]. 稀有金属, 1996, 20(4): 269-272.
DENG Ru-fu, FANG Cheng-hou, WU Bing-qian, XIAO Fang-chun, ZHANG Wen. Study on the process of preparation of

- metallic ytterbium with ytterbium oxide enrichment[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(4): 269–272.
- [7] 丁晓玲, 吴炳乾. 铈热还原铈镱富集物制取金属镱的热力学探讨[J]. 南方冶金学院学报, 1996, 17(3): 204–208.
DING Xiao-ling, WU Bing-qian. Thermodynamic study for the process of producing metallic ytterbium from the enrichment oxides of thulium, ytterbium and lutetium by cerium reduction[J]. Journal of Southern of Institute Metallurgy, 1996, 17(3): 204–208.
- [8] 权 利. 镱膜高压传感器结构设计及特征研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2011: 4–45.
QUAN Li. Study on structure design and characteristics of ytterbium films high pressure sensor[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011: 4–45.
- [9] TARKANYI F, DITROI F, TAKACS S. Activation cross-sections of longer lived products of deuteron induced nuclear reactions on ytterbium up to 40 MeV[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 304: 36–48.
- [10] TARKANYI F, DITROI F, TAKACS S. Activation cross sections of proton induced nuclear reactions on ytterbium up to 70 MeV[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2009, 267: 2789–2801.
- [11] LI Dang-guo, WANG Jia-dao, CHEN Da-rong. Influence of ytterbium on the electrochemical property of PbCaSn alloy in sulfuric acid solution[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210: 163–171.
- [12] CHEN Hua, CHEN Ying, LIU Yun. Cathodoluminescence of boron nitride nanotubes doped by ytterbium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504: S353–S355.
- [13] LI Bao, WANG Hong-wei, JIE Jin-chuan, WEI Zun-jie. Microstructure evolution and modification mechanism of the ytterbium modified Al-7.5%Si-0.45% Mg alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 3387–3392.
- [14] 黄美松, 成 维, 杨露辉, 贾帅广. 高纯金属镱的制备工艺研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(6): 94–96.
HUANG Mei-song, CHENG Wei, YANG Lu-hui, JIA Shuai-guang. Technical research on preparation of high-purity ytterbium[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(6): 94–96.
- [15] ZHANG Xiao-wei, WANG Zhi-qiang, CHEN De-hong, LI Zong-an, MIAO Rui-ying, YAN Shi-hong. Preparation of high purity rare earth metals of samarium, ytterbium and thulium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(11): 2793–2797.
- [16] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 45–126.
YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of practical inorganic thermodynamics data[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 45–126.
- [17] SHIMAKAGE K, ENDO K, SATO T, HIROSHI K. A fundamental study on the production of rare earth metals (Sm, Eu, Tm and Yb) by direct reduction process[J]. Journal of Resource and Materials Society, 1989, 105(2): 175–180.
- [18] 中山大学金属系. 稀土物理化学常数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977: 10–68.
Department of Metals, Sun Yat-sen University. Rare earth physical and chemical constants[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977: 10–68.
- [19] 戴永年. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 82–120.
DAI Yong-nian. Nonferrous metal vacuum metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 82–120.
- [20] SHIMAKAGE K, ENDO K, SATO T, TODA S. Reduction kinetics and mechanism of rare earth oxide (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tm_2O_3 and Yb_2O_3) with metallic lanthanum[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1990, 54(1): 17–24.
- [21] GSCHNEIDNER JR K A, EYRING L R. Handbook on the physics and chemistry of rare earths[M]. New York: North-Holland Publishing Company, 1978.
- [22] 闵小波, 张建强, 张 纯, 王 密, 周波生, 沈 忱. 锌冶炼中浸渣锌还原浸出行为研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 1–6.
MIN Xiao-bo, ZHANG Jian-qiang, ZHANG Chun, WANG Mi, ZHOU Bo-sheng, SHEN Chen. Reductive leaching behavior of zinc from neutral leaching residue in zinc smelting[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(5): 1–6.

Preparation of metallic ytterbium and thulium by selective reduction of thulium-ytterbium-lutetium enrichments

HAO Zhan-zhong, XU Lin-cheng

(School of Chemistry, Baotou Teachers College, Baotou 014030, China)

Abstract: Based on the theory of physical chemistry, the preparation feasibility of metallic ytterbium and thulium by metallic lanthanum reduction of thulium-ytterbium-lutetium enrichments was analyzed. Using the thulium-ytterbium-lutetium enrichments as raw materials and metallic lanthanum as a reducing agent, when metallic ytterbium and thulium were prepared from thulium-ytterbium-lutetium enrichments by method of selective reduction, the effects of reaction temperature on the reduction rate and yield were studied. The separation effects of rare earth and the removal ability of non-rare earth impurities were analyzed. The results show that the reduction rate and yield increase with the increase of temperature. Under the condition that the molar ratio of thulium-ytterbium-lutetium enrichments and metallic lanthanum is 1:2.5, and the system pressure is 0.1 Pa, when the temperature is 1600 K and the holding time is 1.5 h, the reduction rate of ytterbium is 92.1%, the yield is 91.2%, the purity is 99.83% (containing 24 impurities); when the temperature is 2000 K and the holding time is 2 h, the reduction rate of thulium is 85.4%, the yield is 84.3%, the purity is 97.12%. The method of selective reduction has a remarkable effect on separation of rare earth from the enrichment, and it has some effect on the removal of non-rare earth impurities.

Key words: thulium-ytterbium-lutetium enrichment; selective reduction; metallic thulium; metallic ytterbium; physical chemistry analysis

Foundation item: Projects(21364007, 51563019) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2015MS0516) supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China; Project(01135005/047) supported by the Training Plan for Yinshan Scholars in Baotou Teachers College, China

Received date: 2017-10-16; **Accepted date:** 2018-01-20

Corresponding author: XU Lin-cheng; Tel: +86-13664846973; E-mail: 18438602389@163.com

(编辑 王 超)