

不同保温层厚度下稀土电解槽电热场分析

逢启寿, 刘 胜, 万福兴

(江西理工大学 机电工程学院, 江西 赣州 341000)

[摘 要] 目前,稀土熔盐电解法是制取稀土金属的主要工业生产方法之一,其中电解槽保温层是影响电解温度的重要条件之一。以赣州某企业8 kA 稀土电解槽为研究对象,利用 COMSOL 软件进行模拟仿真,研究电解槽保温层厚度不同的情况下电解槽的温度场和电场参数,得到不同保温层厚度下电解槽温度场与电场的分布情况。结果表明:电解槽在电解过程中保温层壁面的温度差要远大于石墨坩埚壁面温度差,表明保温层在电解槽电解过程中起着主要的保温作用;随着保温层厚度的增大,电解区域的温度逐渐增加,温度梯度逐渐减小,温度场分布更均匀;电解槽的阴极表面电流密度先增大后减小,在保温层厚度为78 mm 时,阴极表面电流密度达到最大值,即 $3.568 \times 10^4 \text{ A/m}^2$,阴极表面电流密度越大则电解槽电解效率越高。结合电场和温度场分布结果得出,当电解槽保温层的厚度为78 mm 时,电解槽的电解效率最高。

[关键词] 稀土电解槽;保温层;厚度;数值模拟;电场;温度场;电解效率;钕

[中图分类号] TF845 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0068-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.009

中国是全球最大的稀土金属生产和消费国家。截至2020年底,全国稀土金属需求量已经达到15.2万t^[1]。并且,市场对于稀土金属的需求量也在逐年增加,特别是随着电动汽车的快速发展,稀土金属镨、钕、镝的需求量增长最为明显^[2]。目前,稀土熔盐电解法是制取稀土金属的主要工业生产方法之一,其中电解槽是该方法的主要设备。张恒星等^[3]研究了阴极腐蚀及阴极结构对电解槽电流密度的影响,发现采用半球型阴极结构电解槽电场分布更加均匀。伍永福等^[4]和逢启寿等^[5-6]研究了电解槽不同阳极倾角、阴极直径、极间距以及阴阳极插入深度条件下电解槽的三维电热场分布,得到了电解槽电解过程中最佳阳极倾角、阴极直径、极间距以及阴阳极插入深度。龚姚腾等^[7]通过正交试验,得到了电解槽电解效率最高时各因数组合条件。冯羽生

等^[8]和王亮等^[9]通过研究温度和电解效率的关系,证明温度是影响电解效率的重要因素,电解温度过高或过低均会对电解效率、电能消耗、槽体使用寿命等产生重要影响。由上述可知,电解槽保温层是影响电解温度的重要条件之一,研究稀土电解槽保温层厚度不同对温度场和电场的影响是非常有必要的。

本文是以某企业8kA 稀土电解槽为研究对象,利用 COMSOL 软件,模拟稀土电解槽保温层厚度不同的情况下电解槽的温度场和电场分布,通过分析温度场和电场的分布及变化规律,探索稀土电解保温层的最佳厚度,为稀土电解槽优化设计提供依据。

1 模型构建

1.1 稀土电解槽温度作用机理

目前,制备稀土金属钕主要采用氧化物-氟化物熔盐电解法,电解质熔盐体系由 NdF_3 、 LiF 和 Nd_2O_3 等3种化合物组成,熔盐电解质各组分占比不同,熔盐电解质的初晶温度、密度、电导率等物理性质也会千差万别。同时,熔盐电解质的各物理性质还会随电解温度变化而变化,在电解过程中电解温度改变,熔盐电解质的相关物理性质也会发生改变。查阅相关文献^[10],得到熔盐电解质电导率和密度与各组分质量分数和温度之间关系的相关回归方

[收稿日期] 2022-07-15 [修订日期] 2022-08-27

[录用日期] 2022-08-30 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 逢启寿(1963—),男,山东潍坊人,教授,主要研究方向为稀土冶金设备。

[通信作者] 刘胜(1996—),男,江西赣州人,硕士研究生,主要研究方向为稀土冶金设备。

[引用格式] 逢启寿,刘胜,万福兴.不同保温层厚度下稀土电解槽电热场分析[J].中国有色冶金,2023,52(1):68-74.

程式(1)~(2),用回归方程定义电解质熔盐的物理参数能够使仿真结果更加准确。

$$y=5.5843+0.25553x_1-0.2357x_2-0.0197x_3+0.1991T$$

(1)

式中: y 为电导率, S/cm ; x_1 为 LiF 质量分数, $\%$; x_2 为 Nd_2O_3 质量分数, $\%$; x_3 为 NdF_3 质量分数, $\%$; T 为电解温度, K 。

$$\rho=-4.112\times10^{-4}c^2+0.137c+4.134\times10^{-4}T-1.5\times10^{-5}cT-3.817$$

(2)

式中: ρ 为熔盐密度, g/cm^3 ; c 为 NdF_3 质量分数, $\%$; T 为温度, K 。

从上述电导率与密度公式可以看出,随着温度升高,电导率、密度变大,电解槽的电解效率增加,所以研究温度对电解槽电解效率影响是非常有必要的。由于稀土氧化物熔点较高,在电解过程中需要保持较高温度,温度过低容易造成熔盐电解质凝固,破坏稀土电解过程,因此,在电解槽外部区域设置保温层结构,防止电解槽热量散失过快。

1.2 稀土电解槽结构

8 kA 稀土电解槽结构主要组成为槽盖、阳极、阴极、石墨坩埚和保温层 5 个部分,其结构如图 1 所示。

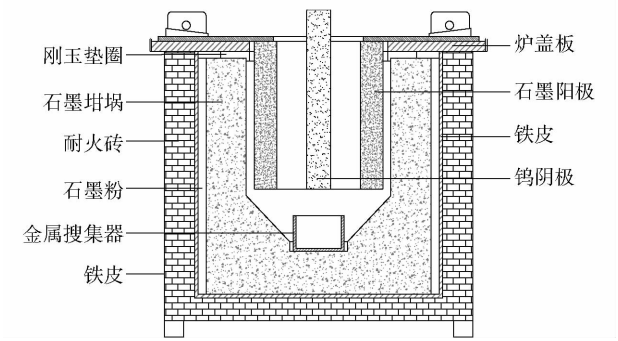


图 1 8 kA 稀土电解槽结构

Fig. 1 Structure of 8 kA rare earth electrolytic tank

电解槽在实际生产的过程中,首先使用打弧机起弧,使电解槽内熔盐电解质温度逐步上升,达到所需温度时,在阴阳极两端通入直流电,熔融的稀土氧化物在阴极与阳极之间发生电解反应,生成稀土金属单质,稀土金属密度大于熔盐电解质密度,因而逐渐沉降,最终落入金属收集器中。电解槽阴阳极相关参数如表 1 所示。

由于硅藻土砖具有质量轻、耐高温、保温性能好等特点,经常被用作工业炉窑保温层的材料,稀土电

解槽的保温层采用此种材料砌成。硅藻土砖各参数指标如表 2 所示。

表 1 稀土电解槽阴阳极相关参数

Table 1 Relative parameters of cathode and anode of rare earth electrolytic tank

参数	常压热容/ [J/(kg·K)]	热导率/ [W/(m·K)]	电导率/ (S/m)	密度/ (kg/m ³)
阴极	132	105	18.9e ⁶	10 500
阳极	1 883	151	700	2 250

表 2 硅藻土砖各项指标

Table 2 Various indexes of diatomite brick

型号	体积密度/ (g·cm ⁻³)	常温耐压 强度/MPa	材料最高允 许温度/℃	热导率/ [W/(m·K)]
GG-1.0	1.0	≥2.4	900	0.25

1.3 电解槽几何模型构建

电解槽二维结构简图如图 2 所示。由于电解槽结构具有对称性,为简化模型,取其一半为研究对象进行三维模拟仿真,运用 COMSOL 软件,画出电解槽三维结构,如图 3 所示。电解槽保温层的保温性能主要由其材料和结构决定,在材料不变的情况下,通过改变保温层的厚度 d ,研究在不同厚度 d 下电解槽的温度场和电场分布。

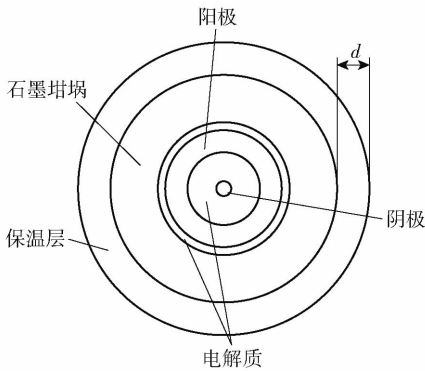


图 2 电解槽二维结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of 2D structure of electrolytic tank

1.4 电解槽边界条件及假设

- 1) 阳极通入电流 8 kA。
- 2) 阴极为基础电位,电压定义为 0 V。
- 3) 熔盐电解质表面温度采用第一类边界条件^[11],即边界温度为固定值 1 323 K。

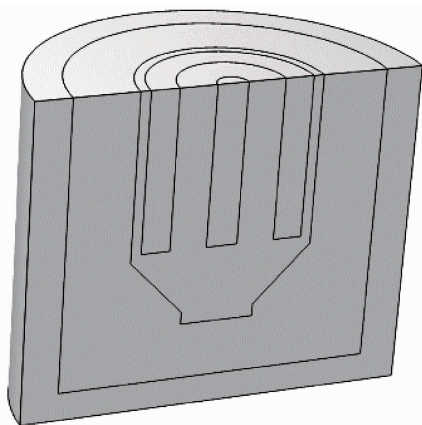


图3 电解槽三维结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of 3D of electrolytic tank

4) 对称轴以及熔盐表面设为热绝缘^[8], 电流的法向分量设为0。

5) 底部金属液体由阴极缓慢降落至槽底, 呈稳定状态, 温度相对恒定, 设置为第一类边界条件 1 308 K^[12]。

6) 电极与熔盐的接触面采用第三类边界条件^[11], 取值为经验对流换热系数。

7) 保温层外部边界条件为自然对流, 外部温度设置为 293.15 K。

8) 电解槽炉体外壳采用薄层边界, 层类型取为热薄近似。

根据实际的生产经验, 可以得到电解槽保温层厚度 d 的取值范围在 70 ~ 90 mm, 取 d 值分别为 70 mm、74 mm、78 mm、82 mm、86 mm、90 mm, 应用 COMSOL 多物理场耦合软件对 8 kA 稀土电解槽进行热电耦合仿真, 得到在不同 d 下电解槽温度场和电场的三维分布图。

2 数值模拟及结果分析

2.1 温度场分析

1) 稀土电解槽三维温度场分布如图4所示, 可以看出: 电解槽温度分布由里向外逐渐减小, 电解区域温度最高, 保温层温度最低, 最低温度出现在保温层外壁面。这是由于稀土氧化物在电解区域电解时产生了大量的热量, 热量通过石墨坩埚和保温层向四周传导, 越往外热量散失越快。从图4可以看出石墨坩埚两壁面温度差为 200 K 左右, 保温层两壁面温度差为 500 K 左右, 保温层壁面温度差要远大于石墨坩埚壁面温度差, 这表明电解槽在电解过程中石墨坩埚和保温层均具有一定的保温性能, 其中保温层结构起主要保温作用。

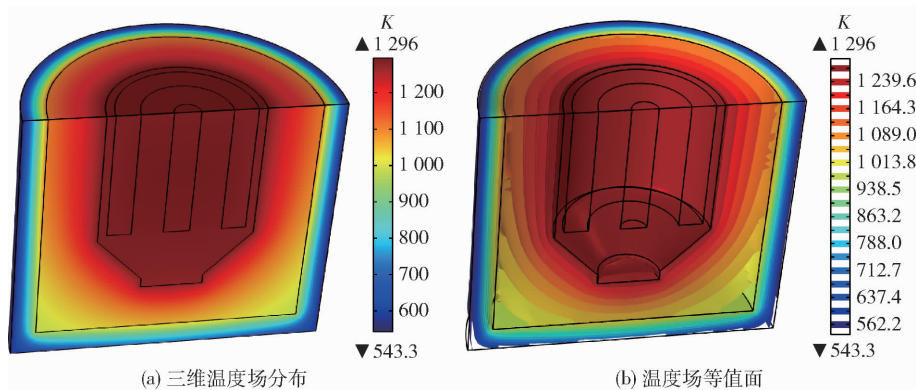


图4 电解槽三维温度场分布 ($d = 70$ mm)

Fig.4 Three dimensional temperature field distribution of electrolytic tank ($d = 70$ mm)

2) 不同保温层厚度下稀土电解槽电解区域的温度场分布如图5所示, 可以看出电解区域垂直温度分布, 由上往下温度值先增大后减小, 最高温出现在阴阳极中间偏上区域。这是由于阴阳极之间区域是电解槽的主要电解区域, 电流流经该区域, 电解稀土氧化物产生大量的焦耳热和电化学热。电解槽采用上插式结构, 熔盐电解质上表面与空气接触, 散热较快; 阴阳极下部为金属接收区, 较多的热量传导到

金属接收区, 再通过槽底将热量传导到地面; 总体上来说熔盐电解质上部与空气接触散失的热量要大于下部传导到地面损失的热量。如图5所示, 从两边往中间电解槽水平温度逐渐增大, 中间温度最高, 由于电解产生的热量通过保温结构向四周传递, 越往外热量传递越快, 温度越低。稀土电解槽模拟温度场分布符合真实温度场分布规律。

3) 从图5可以看出, 随着电解槽保温层厚度的

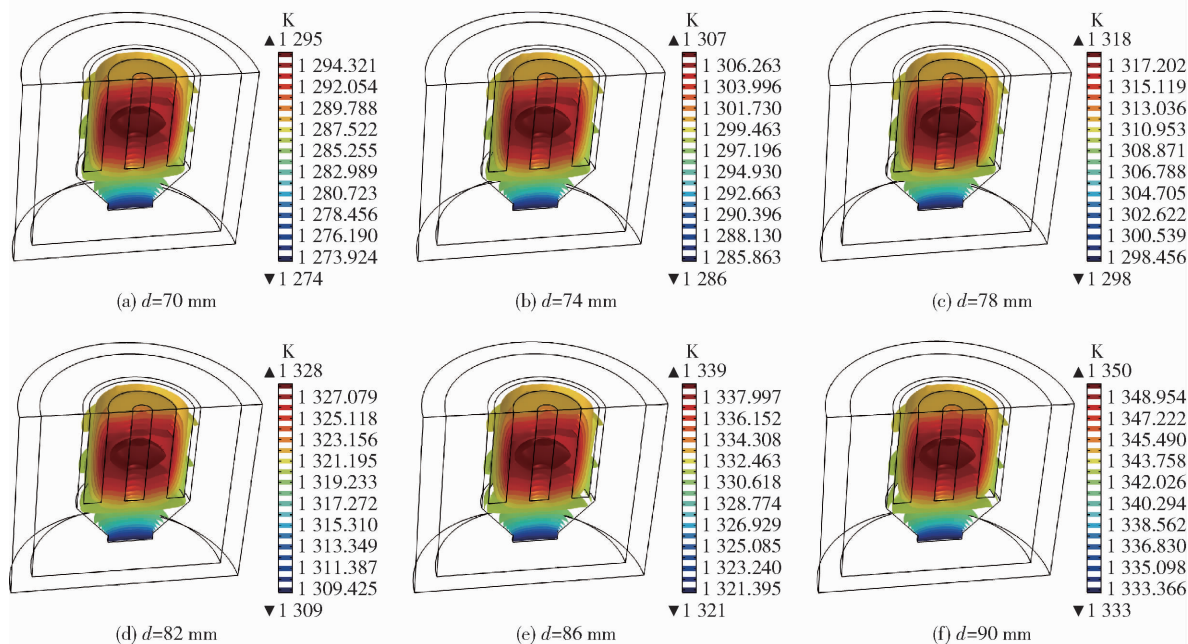
图5 不同保温层厚度 d 值下电解区域的温度场分布

Fig. 5 Temperature field distribution in electrolysis area with different insulation thicknesses

增大,电解区域温度逐渐升高,最低温度从 1 274 K 上升到 1 333 K,最高温度从 1 295 K 上升到 1 350 K,表明随着保温层厚度增大电解槽的保温性能得到了显著的提高;同时,随着电解槽保温层厚度的增大,最高温度区域面积逐渐增大,电解区域的温度梯度逐渐减小,熔盐电解质的温度差从 21 K 下降到了 17 K,电解区域温度场分布更加均匀。这是因为随着保温层厚度增加,电解区域温度随之增大,熔盐电解质黏度减小,在磁场力作用下,熔盐电解质的流速增大,传热加快。

2.2 电场分布

1) 改变稀土电解槽保温层厚度,对电解槽电场进行仿真模拟,得到不同保温层厚度下电解区域的电流密度分布,如图 6 所示。可以看出,电解槽电解区域的电流密度从阳极到阴极逐渐增大,最大电流密度出现在阴极底边。在电解过程中,电流从阳极流向阴极,阳极表面积要远大于阴极表面积,表面积越大电流密度越小。电解槽使用圆柱形钨钼棒作为阴极,其底面存在着圆形边角,圆形边角表面积很小,从而导致阴极底边电流密度很大。稀土电解槽模拟电场分布符合真实电场分布规律。

2) 稀土电解槽不同保温层厚度下的阴极表面

电流密度变化曲线如图 7 所示,由图 7 可以看出,当保温层厚度在 70 ~ 78 mm 时,随着保温层厚度的增加阴极表面电流密度先小幅减小后增大,阴极表面电流密度整体呈现快速上升的变化趋势。在保温层厚度 $d = 78$ mm 时,阴极表面电流密度达到最大值 3.568×10^4 A/m²。这是由于随着稀土电解槽保温层厚度增大,熔盐电解质温度升高,黏度减小,稀土氧化物在熔盐电解质中的溶解度增大,熔盐电解质离子浓度增加,流速加快,从而导致流经熔盐电解质的电流增大,阴极表面电流密度上升。当保温层厚度在 78 ~ 90 mm 时,随着保温层厚度增加,阴极表面电流密度整体呈现快速下降的变化趋势,在保温层厚度 $d = 90$ mm 时,阴极表面电流密度达到最小值。随着稀土电解槽保温层厚度的增大,熔盐电解质的温度快速上升,温度越高,电阻越大,当温度超过一定值时,熔盐电解质电阻快速增大,流经熔盐电解质的电流减小,阴极表面电流密度下降。

3 综合条件验证

对温度场分析可以得到,随着保温层厚度增大,熔盐电解质温度持续增加,温度梯度减小,温度场分布更加均匀,有利于稀土氧化物的电解。但温度过

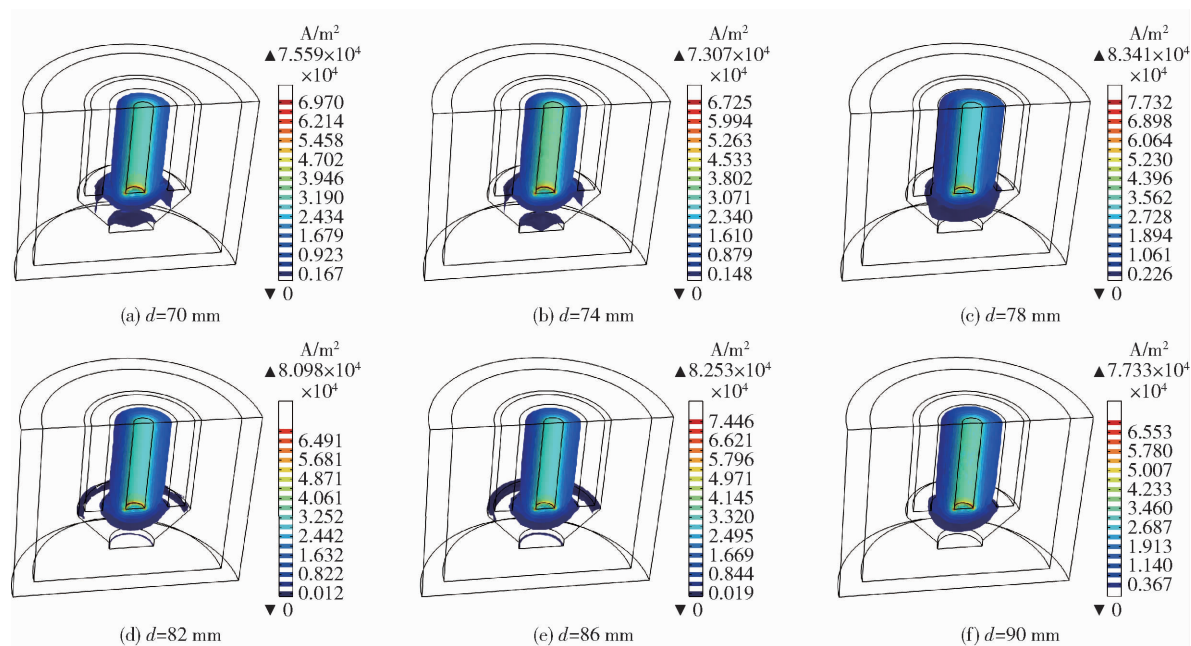


图6 不同保温层厚度 d 值下电解区域的电流密度分布

Fig. 6 Current density distribution in electrolysis area with different insulation thicknesses

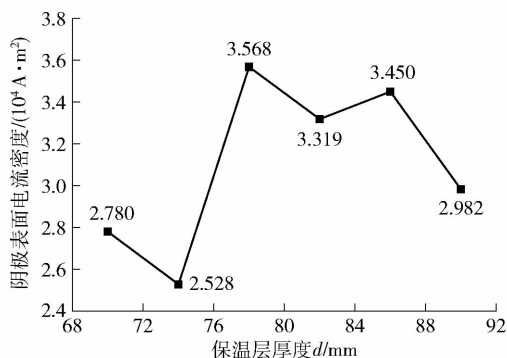


图7 不同保温层厚度 d 值下阴极表面电流密度变化曲线

Fig. 7 Cathode surface current density change curve under different insulation layer thicknesses

高会使电解出来的稀土金属重新熔解,产生二次电化学反应,减小电解效率。由实际生产经验可知,稀土氧化物最佳电解温度为 $1\,323\text{ K}^{[9]}$ 。当保温层厚度为 78 mm 、 82 mm 时,阴阳极之间电解区域温度分别为 $1\,316 \sim 1\,319\text{ K}$ 、 $1\,327 \sim 1\,330\text{ K}$,接近最佳电解温度。对电场分析可以得到,随着保温层厚度增加,阴极表面电流密度整体变化趋势是先增加后减小。当保温层厚度 $d = 78\text{ mm}$ 时,阴极表面电流密度达到最大值。在电解过程中,电流从阳极流向阴极,阳极为电流输入端,表面电流密度保持不变,阴极表面

电流密度越大,阴阳极之间电解区域的电流密度越大,越有利于稀土氧化物的电解。对电解槽温度场和电场综合分析可以得出,稀土电解槽保温层最佳厚度为 78 mm 。

为对模拟结果进行验证,采用不同保温层厚度的稀土电解槽进行试验,在试验过程中,选用 $\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 作为电解质,各组分质量占比分别为 $\text{NdF}_3 : \text{LiF} : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 83 : 14 : 3$ 。为减小试验误差,选用全新且相同的石墨阳极和钨钼阴极,阳极输入电流维持为 8 kA 。通过试验得到在不同保温层厚度下稀土电解槽的生产率,如表3所示。可以看出当保温层 $d = 78\text{ mm}$ 时,电解槽的生产率最佳。

表3 不同保温层厚度 d 值下稀土电解槽的生产率

Table 3 Productivity of rare earth electrolytic tank with different insulation thicknesses

保温层厚度 d/mm	70	74	78	82	86	90
Nd 生产率 $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	9.6	9.7	10.5	10.2	9.8	9.3

4 结论

采用 COMSOL 软件,模拟了 8 kA 稀土电解槽在保温层厚度不同的情况下温度场和电场的分布,得到如下结论。

1)对稀土电解槽温度场进行分析可知,电解槽在电解过程中保温层壁面的温度差要远大于石墨坩埚壁面温度差,表明保温层在电解槽电解过程中起着主要的保温作用。

2)根据对稀土电解槽电解区域温度场分析可知,电解槽电解区域垂直温度分布由上往下先增大后减小,水平温度分布从两边往中间逐渐增大。并且随着外保温层厚度增大,电解质温度增加,温度梯度减小,电解区域温度场分布更加均匀。

3)根据对稀土电解槽电解区域电场分析可知,电解槽电解区域的电流密度从阳极到阴极逐渐增大,最大电流密度出现在阴极底边。并且随着保温层厚度增加,阴极表面电流密度先增大后减小,在保温层厚度 $d = 78\text{ mm}$ 时,阴极表面电流密度达到最大值 $3.568 \times 10^4\text{ A/m}^2$ 。

4)通过对电解槽温度场和电场进行综合分析可知,当电解槽保温层厚度 $d = 78\text{ mm}$ 时,电解槽电解区域温度接近最佳电解温度,阴极表面电流密度达到最大,电解槽电解效率最高。因此,稀土电解槽最佳保温层厚度为 78 mm 。

[参考文献]

- [1] 代涛,高天明,文博杰. 元素视角下的中国稀土供需格局及平衡利用策略[J]. 中国科学院院刊,2022,37(11):1586-1594.
DAI Tao,GAO Tianming,WEN Bojie. China's rare earth supply and demand pattern and balanced utilization strategy from perspective of elements [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022,37(11):1586-1594.
- [2] 李新宇,汪鹏,王路,等. 中国稀土镨元素的供需失衡问题——基于镨的物质流分析[J]. 科技导报,2022,40(21):55-65.
LI Xinyu,WANG Peng,WANG Lu,et al. On the imbalance between supply and demand of rare earth praseodymium in China: A praseodymium-based material flow analysis [J]. Science & Technology Review, 2022,40(21):55-65.
- [3] 张恒星,吕晓军,衷水平,等. 稀土电解槽电场仿真与阴极结构优化[J]. 中国稀土学报,2020,38(5):667-676.
ZHANG Hengxing,LYU Xiaojun,ZHONG Shuiping, et al. Electric field numerical simulation and cathode structure optimization of rare earth electrolysis cell [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020,38(5):667-676.
- [4] 伍永福,官卜瑞,刘中兴,等. 稀土电解槽电效率优化数值模拟[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(12):42-44,55.
WU Yongfu,GUAN Borui,LIU Zhongxing, et al. Numerical simulation of rare earth electrolytic cell electrolysis efficiency optimization [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(12): 42-44,55.
- [5] 逢启寿,张雨开,黄杰,等. 稀土电解槽不同阴极结构的电解特性分析[J]. 稀土,2019,40(5):17-23.
PANG Qishou,ZHANG Yukai,HUANG Jie,et al. Analysis of electrolytic characteristics of different cathode structures in rare earth electrolytic cells [J]. Chinese Rare Earths, 2019,40(5):17-23.
- [6] 逢启寿,王飞,邵飘飘,等. 8kA 稀土电解槽阴极对电场影响的数值模拟[J]. 机械设计与制造,2016(2):103-105,109.
PANG Qishou,WANG Fei,GAO Piaopiao,et al. Numerical simulation of cathode on electric field in 8kA rare earth electrolytic cell [J]. Machinery Design & Manufacture, 2016(2):103-105,109.
- [7] 龚姚腾,李玉泽,逢启寿,等. 多因素对稀土电解槽电解效率的影响[J]. 有色金属工程,2019,9(8):53-58.
GONG Yaoteng,LI Yuze,PANG Qishou,et al. Effect of multiple factors on electrolysis efficiency of rare earth electrolyzer [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019,9(8):53-58.
- [8] 冯羽生,逢启寿,许礼刚. 不同阴阳极圆心距下稀土电解槽的电解特性分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2018,57(4):581-586.
FENG Yusheng,PANG Qishou,XU Ligang. Analysis of electrolysis characteristics of rare earth electrolysis cell with different center distance between anode and cathode [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2018,57(4):581-586.
- [9] 王亮,逢启寿. 稀土电解槽三维电场和温度场的分析研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(6):44-47.
WANG Liang,PANG Qishou. Analysis of 3D electric field and temperature field in rare earth electrolytic cell [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017,46(6):44-47.
- [10] 李彬. 辅助式大电流稀土电解槽设计研究[D]. 赣州:江西理工大学,2021. DOI:10.27176/d.cnki.gnfyc.2021.000196.
LI Bin. Design on auxiliary heat type high current rare earth electrolytic cell [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021. DOI:10.27176/d.cnki.gnfyc.2021.000196.
- [11] 王海辉,逢启寿,邵飘飘. 稀土电解槽温度场的模拟分析与研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2017,45(4):12-15.
WANG Haihui,PANG Qishou,GAO Piaopiao. Simulation Analysis and Research on Temperature Field in Rare Earth Electrolytic Cell [J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2017,45(4):12-15.
- [12] 王海辉,逢启寿,邵飘飘. 大电流稀土电解槽三维电场的数值仿真[J]. 中国稀土学报,2017,35(4):514-519.
WANG Haihui,PANG Qishou,GAO Piaopiao. Numerical simulation of three-dimensional electric field of high current rare earth electrolytic cell [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017,35(4):514-519.

Electrothermal field analysis of rare earth electrolytic cell under different thickness of insulation layer

PANG Qishou, LIU Sheng, WAN Fuxing

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: At present, rare earth molten salt electrolysis is one of the main industrial production methods for producing rare earth metals, and the insulating layer of the electrolytic cell is one of the important conditions that affect the electrolytic temperature. An enterprise 8 kA in Ganzhou rare earth electrolytic cell as the research object, using COMSOL software to carry on the simulation, the temperature field and electric field under different thermal insulation layer thicknesses was studied to obtain the distribution of temperature field and thermal field of aluminum reduction cells. The results showed that the temperature difference between the insulation layer and the graphite crucible wall during the electrolytic process of the electrolytic cell was much greater than that of the graphite crucible wall, indicating that the insulation layer played a major role in the thermal insulation during the electrolytic process of the electrolytic cell; with the increase of the insulation layer thickness, the temperature in the electrolytic region increased gradually, the temperature gradient decreased gradually, and the temperature field distribution was more uniform; the current density on the cathode surface of the electrolytic cell increased firstly and then decreased; when the thickness of the insulation layer was 78mm, the current density on the cathode surface reached the maximum value, i. e. , $3.568 \times 10^4 \text{ A/m}^2$; the higher the current density on the cathode surface, the higher the electrolytic efficiency of the electrolytic cell. Combined with the distribution of electric field and temperature field, the electrolysis efficiency of electrolytic cell was the highest when the thickness of insulation layer was 78 mm.

Key words: rare earth electrolyzer; insulation layer; thickness; numerical simulation; electric field; temperature field; electrolytic efficiency; neodymium

中国恩菲牵头承担的国家重点研发计划项目通过课题绩效评价

2月18日,由中国恩菲工程技术有限公司牵头承担的国家重点研发计划项目“废线路板多组份协同利用与定向分离技术”召开课题绩效评价会,并顺利通过了6个课题的绩效评价。

该项目针对我国废线路板金属回收率不高、树脂等二次危废能源利用效率低等问题,开发了适合我国国情的整体利用成套技术,形成了不同技术路线的废线路板整体清洁利用技术体系。项目课题通过评价后,将为我国线路板生产基地、拆解基地和再生铜冶炼基地等不同应用场景提供可靠的技术路线,改变固废资源化利用行业的发展格局,对贯彻落实国家战略,促进绿色发展起到革命性的作用。

(资料来源:中国恩菲)