

引文格式:宋世欢,刘燕,张延安,等.基于相对真空理论的镧热还原制备稀土金属铈[J].中国有色冶金,2026,55(1):144–154.

SONG Shihuan, LIU Yan, ZHANG Tingan, et al. Preparation of rare earth metal europium by thermal reduction of lanthanum based on relative vacuum theory[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 144–154.

基于相对真空理论的镧热还原制备稀土金属铈

宋世欢¹, 刘 燕^{1,2}, 张延安^{1,2}, 张昊楠¹, 徐敬忠¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 金属铈目前主要的生产方法是真空还原-蒸馏法,回收率可达95%,但该技术目前存在着还原周期长、能耗较高、制备过程不稳定和无法连续生产等问题。近些年,张延安教授团队提出“相对真空”冶炼技术,且在镁冶炼领域取得良好效果。本文将相对真空冶炼技术应用于镧热还原生产金属铈,使用中频感应炉对镧粉与氧化铈压制而成的预制球团进行相对真空还原试验,探究最佳的试验条件。结果表明,相对真空技术可以应用于镧热还原制备金属铈,适当提高载气流量、压样压力、还原剂过量系数可对氧化铈的还原率起到提升的作用,最佳试验条件为惰性气体流量 $v=0.2\text{ m}^3/\text{h}$ 、还原温度 $T=1\text{ }100^\circ\text{C}$ 、还原时间 $t=1.5\text{ h}$ 、制球压力 $P=20\text{ MPa}$ 、还原剂过量比 $M=1.1$,此条件下氧化铈的还原率为87.29%,金属铈产物纯度为97.88%。该技术打破了真空条件的限制实现了连续生产,惰性气体可循环利用,但仍存在还原率较低、产物纯度欠佳的问题,后续研究将继续优化工艺,为金属铈的工业连续化生产提供更坚实的技术参考。

[关键词] 氧化铈; 铈; 镧热还原; 惰性载气; 相对真空; 连续生产; 铈氧化

[中图分类号] TF845; TF803.13 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0144-11

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.016

0 引言

铈是一种柔软、有光泽、钢灰色的金属,是稀土元素中最软和最易挥发的元素^[1]。铈广泛应用于制造反应堆控制材料和防护材料^[2],也可用作彩色电视机的荧光粉^[3,4],在激光材料及原子能工业中也有重要作用^[5,6]。

已知最早的铈炼制为Anno等^[7]于20世纪50年代用镧热还原法制备获得纯净金属铈;1978年Beaudry^[8]将还原剂过量比提高至15%,将体系抽真

空并加热至 $1\text{ }400^\circ\text{C}$ 还原氧化铈,得到了纯度较高的金属铈产物;1996年Ionov^[9]在超高真空度下进行还原-蒸馏操作,以此得到了更高纯度的稀土金属;1999年郝占忠等^[10]通过正交试验优化了金属铈制备的工艺条件,在 $1\text{ }100^\circ\text{C}$ 下还原 1.5 h 得到了纯度高于99.95%的金属铈;2005年陈卫平等^[11]采用蒸馏铈重熔铸锭,防水双层真空包装克服了铈的难贮存问题;2014年成维等^[12]通过使用高纯度原料氧化铈、高真空度钼片炉内 $1\text{ }100^\circ\text{C}$ 下还原-蒸馏制得了纯度为99.983%的高纯稀土铈;2019年张先恒等^[13]通过在还原过程中增加蒸馏过滤装置的改进,大幅降低了金属铈中镧杂质的含量并提高了金属铈的稀土直收率。经过多年来专家学者们的研究完善,真空还原-蒸馏工艺成为目前最成熟的高饱和蒸汽压稀土金属的制备工艺,回收率可达95%,但其依旧存在无法连续生产的局限性,使金属铈产能

[收稿日期] 2025-06-12 [修订日期] 2025-07-28

[录用日期] 2025-07-29 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 宋世欢(2000—),男,辽宁大连人,硕士研究生,主要从事化工与技术研究。

[通信作者] 刘燕(1970—),女,教授,博士生导师,主要从事反应器的物理数值模拟、冶金反应工程、化学工程与技术研究。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2023YFC2908004)。

受限^[14, 15]。

东北大学张延安教授的团队从基础原理入手,提出了“相对真空”的概念^[16]。相对真空原理为:将反应物置于两端连通的反应器中,在常态下向反应器里通入惰性气体,惰性气体从一侧通入,另一侧流出,持续流动的惰性气体可以将反应过程中生成的气体产物从固体反应物的反应界面上带走。由于惰性载气不会与原料和产物发生反应,持续携带走生成的蒸气使得反应界面处的产物实际分压低于平衡分压,反应即可持续不断正向进行,二者的差值即为反应的相对真空度。此时仅需控制反应器内的温度,即可控制反应的起始^[17]。该技术已在炼镁领域取得良好成果^[18, 19],相对真空炼镁技术与传统的火法炼镁工艺存在以下优势:①取消了真空系统和真空还原罐,避免了还原系统的压力切换,可以实现金属镁的连续生产;②避免了传统硅热法的单一传热方式,增加对流传热,提高传热效率;③工艺流程可实现自动化生产,流出还原罐的的惰性气体可以循环利用,符合绿色清洁生产要求。考虑到皮江法炼镁与镧热还原稀土金属的高度相似性,二者皆为真空条件生产,原料均为纯固体,需要收集的产物均为蒸气形式产出。故本文旨在研究相对真空冶炼技术在镧热还原生产金属铕上的可行性,为金属铕的连续生产提供技术支持。

1 热力学分析

1.1 吉布斯自由能

镧热还原氧化铕工艺的反应方程见式(1)。



该反应的吉布斯自由能计算见式(2)。

$$\Delta G = 204.33 - 0.22T + RT \ln \left[\left(\frac{P_{\text{Eu}}}{P^0} \right)^2 \cdot \frac{\alpha_{\text{La}_2\text{O}_3}}{\alpha_{\text{Eu}_2\text{O}_3} \cdot \alpha_{\text{La}}^2} \right] \quad (\text{kJ/K}) \quad (2)$$

使用热力学计算软件Factsage对不同的金属铕分压下反应(1)的吉布斯自由能进行计算,得到结果如图1所示。由该图可知,当处于常压状态时,该反应需达到900 K才能发生,而当金属铕分压持续降低时,所需的反应温度也随之降低,在 $P_{\text{Eu}}/P^0=10^{-4}$ 时,反应仅需600 K即可发生。

1.2 饱和蒸气压及相对真空

根据式(3)(4)计算金属镧与金属铕在不同温

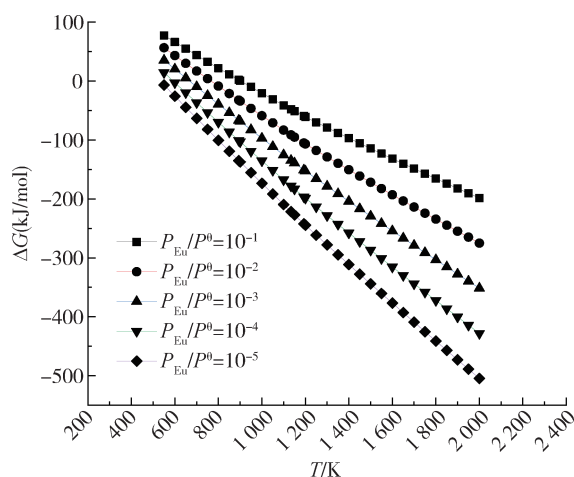


图1 不同金属铕分压下反应吉布斯自由能随温度变化图

Fig. 1 The change of Gibbs free energy with temperature under different Eu partial pressure

度下的饱和蒸气压,结果如图2所示。由图2可知,当温度相同时。稀土金属铕和镧之间存在着极大的蒸气压差,故此反应过程中金属铕以蒸气形式逸出,而还原剂镧会遗留在球团内部,从而达到分离产物的目的。因此,采用流动的惰性气体将产物铕蒸气携带离开,可促使铕蒸气的分压低于反应的平衡分压,即在“相对真空”的状态下,促使还原反应持续正向进行。

$$\lg(P_{\text{Eu}}/\text{Pa}) = 14.246 - 9459/T - 1.17\lg T \quad (3)$$

$$\lg(P_{\text{La}}/\text{Pa}) = 12.466 - 22551/T - 0.31\lg T \quad (4)$$

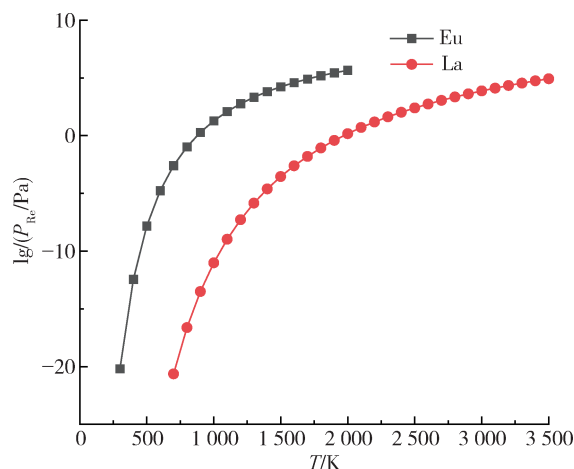


图2 不同温度下金属铕、金属镧饱和蒸气压

Fig. 2 The saturated vapor pressure of metal europium and metal lanthanum at different temperatures

2 试验设备与研究方法

1) 预制球团的制备。还原剂镧粉(产品编码 L108084, 纯度 99.5%, 粒度 0.074 mm), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 原料氧化铕(产品编码 BD129925, 纯度 99.9%, 粒度 0.074 mm), 毕得医药科技有限公司生产。原料 XRD 扫描图谱如图 3 所示。氧化铕易吸水, 使用前需放置于 100℃ 烘箱内保温 1 h 脱除水分。将粉末原料按照质量比为 镧粉:氧化铕=5.00:5.729 6 在万分天平上量取(还原剂摩尔比过量 10%), 置于混料桶中, 惰性气体保护氛围下混料 2 min。混料桶使用前需用纯净水清洗, 置于干燥箱中烘干 10 min, 再用无水乙醇清洗内壁, 烘干后使用。将混匀后的原料用药匙填料至圆形开瓣模具中, 进行液压制团, 制团压力根据试验条件设定为 10~50 MPa, 制得的预制球团是直径 15 mm、高 15~20 mm 的圆柱体。

2) 升温工艺。将预制球团置于刚玉坩埚中, 刚玉坩埚置于高纯石墨坩埚中包裹, 在氩气(纯

度 99.999%) 保护下进行相对真空还原, 还原设备为立式中频感应炉。将坩埚置于感应炉内, 向炉内持续通入氩气直到排净炉内空气, 随后进行升温操作。预热升温过程为室温加热至 500℃ (升温速率 5℃/min), 在 500℃ 下保温 10 min 使得球团均匀受热; 继续升温至反应温度(升温速率 5℃/min) 后进行保温, 保温时间内保持炉内流动氩气氛围以保证镧还原氧化铕的反应持续正向进行。还原生成的铕蒸气被流动氩气携带至冷凝器中(冷却水流速 95 L/min) 进行冷凝结晶, 试验主要设备连接图如图 4 所示。

3) 检测方法。使用 X 射线衍射仪(XRD)(D8 ADVANCE, 德国布鲁克公司) 来分析原料、产物和渣相的化学组成成分; 使用扫描电子显微镜(SEM)(SU3800, 株式会社日立制作所) 观察最终稀土产物的微观形貌, 检测产物的纯度; 使用荧光光谱分析仪(XRF)(ZSX Primus VI, 日本理学公司) 分析中间合金相和还原渣相中各元素的含量, 判断反应进行的程度。试验和检测所用设备见表 1。

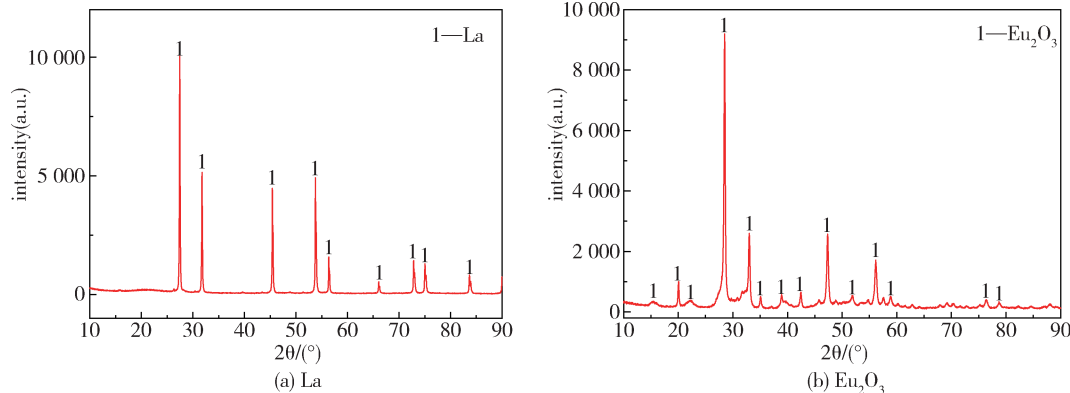


图3 原料物相分析图

Fig. 3 Phase analysis of raw materials

试验设计使用控制变量法研究多个单因素变量对试验结果的影响, 探究相对真空连续热还原制备金属铕的可行性。具体单因素变量设计见表 2。

3 试验结果与分析

3.1 各约束条件对 La-Eu₂O₃ 体系还原过程的影响

3.1.1 载气流量对 La-Eu₂O₃ 体系还原过程的影响

Eu₂O₃ 的还原在相对真空的环境中进行, 通过流动的惰性气体将相对真空还原产生的金属铕蒸气携带出反应区, 进而形成相对真空度, 维持反应持

续不断进行, 因此惰性气体的流量对稀土金属铕的生成率有着直接影响。本节对不同惰性气体(本试验使用氩气) 的流量对 Eu₂O₃ 还原率和还原剂镧利用率的影响进行了研究, 并分析了还原后渣的物相组成。试验条件设定如下: 还原温度为 1 100℃, 还原时间为 1.5 h, 制团压强为 20 MPa, 还原剂过量比为 1.1, 升温速率为 6℃/min, 载气流量分别取 0.1 m³/h、0.2 m³/h、0.3 m³/h、0.4 m³/h、0.5 m³/h。代入试验结果得到不同氩气流量下氧化铕还原过程的变化, 如图 5 所示。

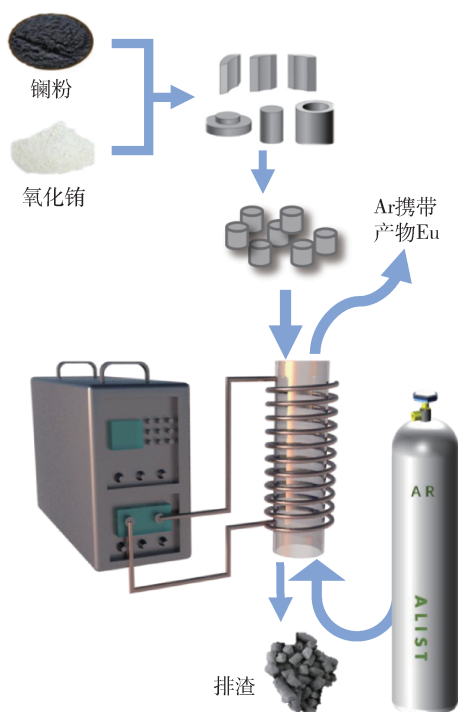


图4 试验设备连接图

Fig. 4 Experimental equipment connection diagram

表1 试验主要设备一览表

Table 1 List of main experimental equipment

试验设备	型号	生产厂家
油压千斤顶	QYL32DI	上海宝山液压工具有限公司
中频感应炉	KCFD1	烟台科立化工有限公司
真空/气氛管式电炉	SK-G08165-L	天津市中环实验电炉有限公司
电子天平	JA2003	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
真空保险机	V1	深圳克朗科技有限公司
X射线荧光光谱仪	ZSX Primus IV	重庆市奥特光学仪器有限公司
X射线衍射仪	XRD-600	赛默飞世尔科技公司

表2 试验单因素变量设计表

Table 2 Variable design table of experiment single factor

单因素变量	设计参数值				
载气流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
制团压力/MPa	10	20	30	40	50
还原剂过量比	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
还原温度/ $^{\circ}\text{C}$	900	1000	1100	1200	1300
还原时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

由图5中可以看出,氩气流量在0.1~0.2 m^3/h 区间内氧化铈的还原率呈上升趋势,且上升速率较

快,还原率由62.93%提升至85.67%,还原剂利用率提升了21.74%,而继续提高氩气流量至0.5 m^3/h ,增长幅度明显降低。试验结果表明,氩气流量在低于0.2 m^3/h 时,其提升对氧化铈的还原率有明显提升效果,而当继续提升至0.5 m^3/h 时,对氧化铈的还原推进作用不明显,说明惰性气体对还原率的增加有一定的限度。而根据试验结果可知,相对真空度的提升对还原过程的还原率的提升程度是有限的,造成此现象的原因分析为,当氩气流速达到一定程度后,形成了反应界面刚刚产生的金属铈蒸气瞬间被流动的氩气携带走,使得反应界面几乎不存在铈蒸气,此时反应界面处的限制条件不再是相对真空度,而是反应界面的化学反应速率。由此可知试验室条件下相对真空热还原的最佳氩气流速为0.2 m^3/h ,后续的试验中也选用该流速。

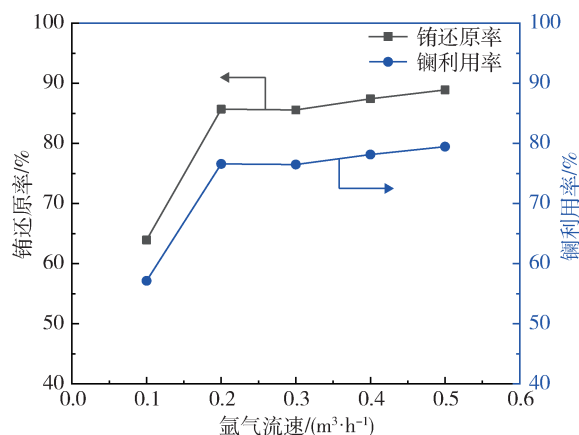


图5 氩气流量对氧化铈还原率及还原剂镧利用率的影响

Fig. 5 Effect of argon flow rate on the reduction rate of europium and the utilization rate of reducing agent lanthanum

预制球团被还原后的还原渣的物相分析如图6所示,其中图6(a)为氩气流量为0.2 m^3/h 时还原渣的物相分析图,分析结果显示还原渣中的主要物相为 La_2O_3 ,代表反应正常发生,与预计结果相符。同时渣中存在少量的 Eu_3O_4 ,说明少量未被还原的Eu形成了混合价化合物 Eu_3O_4 ;图6(b)为各氩气流量下还原渣物相衍射峰峰强对比分析图,可以看出随着氩气流量的提高, La_2O_3 的物相衍射峰逐渐增强,峰形更尖,表明 La_2O_3 物相的结晶更好,这也表明了适当提高氩气流量可以促进还原过程的进行。

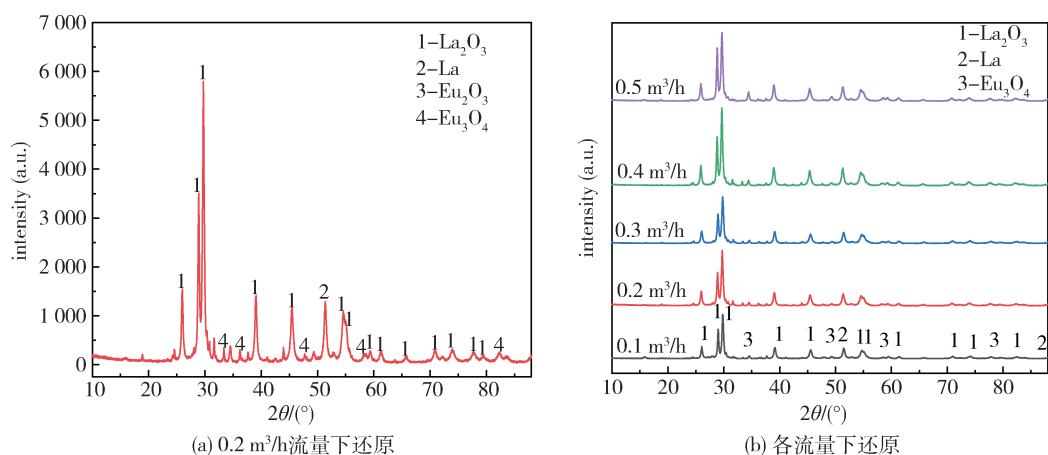


图6 不同氩气流量下还原渣物相分析

Fig. 6 Phase analysis of reduced slag under different argon flow rates

3.1.2 制团压力对La-Eu₂O₃体系还原过程的影响

试验使用的预制球团由还原剂镧和氧化铕粉末混合均匀后压制成药团制得。制团压强直接影响球团的密度,密度越大的球团致密性越强,原料之间的接触面积就越大,理论上反应速率会更快;但密度越大的球团其间的孔隙则越小,而金属铕蒸气需要通过这些孔隙逸出,孔隙越小则铕蒸气逸出速率越慢,反应界面铕蒸气分压越大,反而限制了反应的进行,因此制团压强对还原的速率和效果的具体影响需通过试验来确定。试验所用的预制球团为圆柱体,故压强值可以用制团压强来反映。制团压强分别设定为10 MPa、20 MPa、30 MPa、40 MPa、50 MPa,其他试验条件设定如下:还原温度为1 100℃,还原时间为1.5 h,还原剂过量比为1.1,载气流量为0.2 m³/h。代入试验结果得到不同制团压强下氧化铕还原过程的变化,如图7所示。

图7表明,当制团压强从10 MPa升高到20 MPa时,氧化铕的还原率从74.76%增加到84.83%,还原效果更好,且试验过程中发现制团压强为10 MPa时球团过于疏松,还原过程中预制球团掉落了大量碎渣,这直接影响了预制球团还原过程中的传热效果,不利于还原过程的进行,如若在工业生产中发生该现象,可能造成粉尘爆炸等安全隐患。而进一步加大制团压强到30 MPa,氧化铕的还原率大幅下降,再增大到50 MPa,氧化铕还原率持续小幅降低,通过这部分试验结果可知,增大制团压强对金属铕蒸气逸出效果的限制造成的影响比增大接触面积增加对还原率的影响要大的多,即宏观程度上

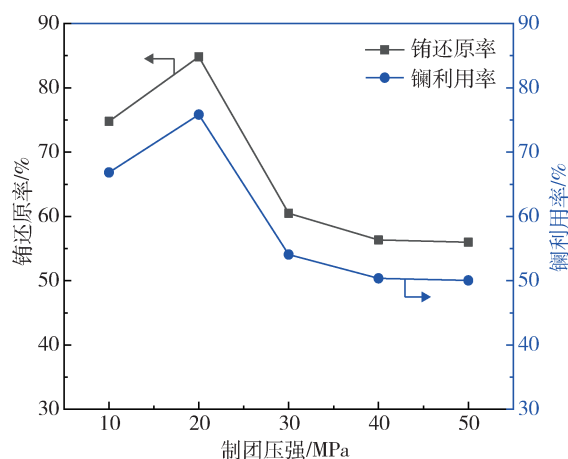


图7 制团压强对氧化铕还原率及还原剂镧利用率的影响

Fig. 7 Effect of pressure on the reduction rate of europium and the utilization rate of reducing agent lanthanum

20 MPa之后制团压强的提升降低了球团中氧化铕的还原率和还原剂镧的利用率。由此可见实验室条件下最适宜的制团压强为20 MPa,后续试验均选用此制团压强进行研究。

对试验后的还原渣的XRD分析结果如图8所示,图8(a)为20 MPa制团压强下的还原渣物相分析,渣中存在La₂O₃和少量Eu₃O₄;图8(b)为各制团压强下还原后还原渣的物相分析图。观察可知,制团压强为20 MPa时La₂O₃的峰值最大,即此时反应进行程度最高,氧化镧结晶良好,后续图中La₂O₃的峰值变化规律与试验结果中氧化铕还原率的变化情况一致,印证了试验结果的准确性。

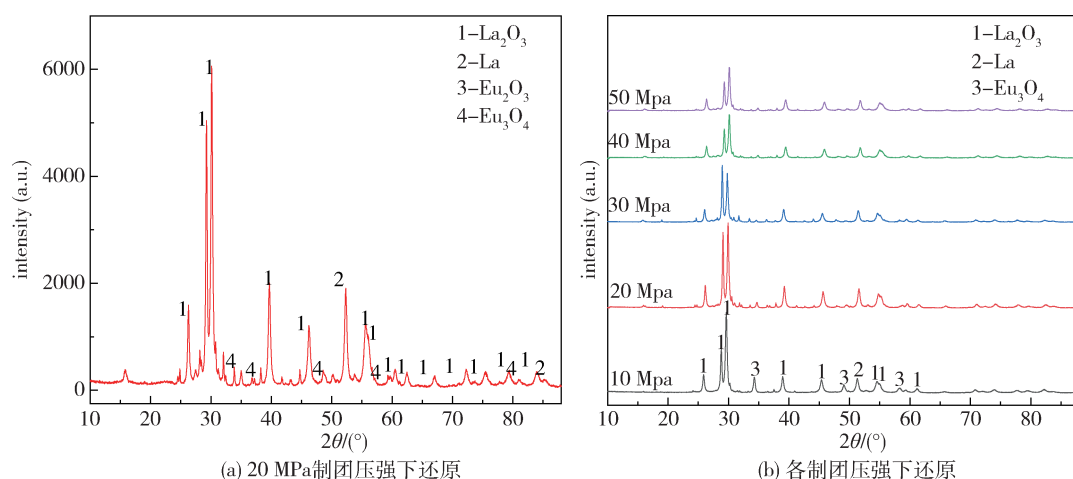


图8 不同制团压强下还原渣物相分析

Fig. 8 Phase analysis of reduced slag under different pressure

3.1.3 还原剂过量比对La-Eu₂O₃体系还原过程的影响

金属镧还原氧化铈的还原反应属于置换反应,反应过程中镧置换铈,理想状态下二者一比一相互置换,得到的渣为纯氧化镧,铈以蒸气形式逸出收集。但现实中不存在理想状态,想保证氧化铈还原率需提升金属镧的加入量,即提高还原剂过量比。从热力学角度来看,金属镧的活度随还原剂过量比的增大而增大,反应吉布斯自由能也随之降低,这表明提高还原剂过量比可以使反应更容易发生,提高还原效率。但金属镧添加量并非越多越好,过量的金属镧会造成还原剂利用率的降低,增加了生产成本,造成资源的浪费;而且过量的镧也会提高副反应(生成Eu₃O₄)的发生率,对还原过程带来负面影响。故而研究镧的添加量对还原过程的影响,预制球团混合配料时按照化学计量配分别取过量0%、10%、20%、30%、40%,记作M=1.0、1.1、1.2、1.3、1.4,其他试验条件设定如下:还原温度为1100℃,还原时间为1.5 h,制团压强为20 MPa,载气流量为0.2 m³/h。代入试验结果得到不同还原剂过量比下氧化铈还原过程的变化,如图9所示。

图9表明,当还原剂含量增加时,氧化铈的还原率会随之增加且增长幅度较大,从72.40%增长到了97.61%,提升效果显著。但同时还原剂添加量的增加也降低了还原剂利用率,当还原剂过量比为1.1时还原剂的利用率最高为76.09%。从还原剂过量比为1.1开始继续增加,每提升10%的还原剂过量比,可视为增加了0.2 mol的金属镧,仅能多得

到约0.03 mol的金属铈,此时增加的金属镧成本高于多得到的销售价,故而在工业生产中会降低利润。试验条件下最佳的还原剂过量比为1.4,而如进行工业生产则应选镧过量10%,后续试验中也选用金属镧过量10%。

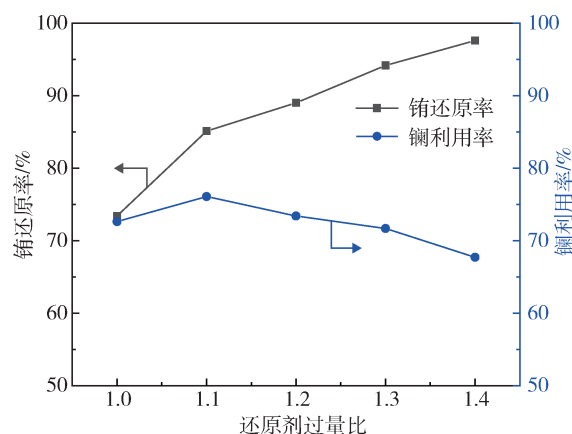


图9 还原剂镧比对氧化铈还原率及还原剂镧利用率的影响

Fig. 9 Effect of ratio of La on the reduction rate of europium and the utilization rate of reducing agent lanthanum

图10(a)为还原剂镧过量比为1.1时还原渣的物相分析图,可以看出此时还原效果较好,La₂O₃的结晶效果优异,但依旧有Eu₃O₄的存在;不同还原剂过量比下还原得到还原渣的物相分析图对比如图10(b)所示,可以看出当还原剂过量比升高时,La₂O₃相的衍射峰峰强逐渐增强,与试验还原率结果相符。

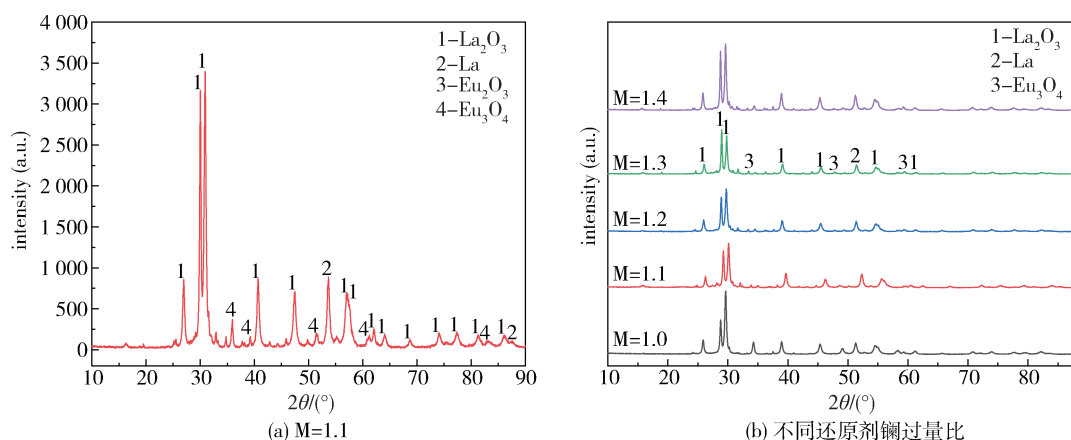


图10 不同还原剂镧过量比(M)下还原渣物相分析

Fig. 10 Phase analysis of reduced slag under different ratios of reducing agent lanthanum

3.1.4 还原温度对La-Eu₂O₃体系还原过程的影响

还原温度是化学反应的重要影响因素之一,从反应的热力学角度考虑,镧热还原氧化铕的反应为吸热反应,只有达到一定温度之后才可自发反应,随后温度的提升能够使反应向正反应方向移动;从微观角度来看,当温度增加时,体系内反应物粒子更容易达到扩散活化能,活跃并发生反应的粒子数目增加,从而加快了反应速率,因此提高还原温度有利于提高氧化铕还原率和反应速率;从反应的动力学角度考虑,还原温度的提高能够提高反应时金属铕蒸气的平衡分压,有利于还原反应正向进行。但还原温度过高会增加生产周期,消耗更多的能耗,且工业生产过程中持续的高温还原会加快还原罐寿命的损耗,增加生产成本,因此要寻找一个适宜的还原温度,为后续生产奠定理论基础。本节探究了La-Eu₂O₃体系中还原温度对球团中氧化铕还原率的影响。试验条件设定如下:还原时间为1.5 h,制团压强为20 MPa,还原剂过量比为1.1,载气流量为0.2 m³/h,还原温度分别为900℃、1 000℃、1 100℃、1 200℃、1 300℃。代入试验结果得到不同还原温度下氧化铕还原过程的变化,如图11所示。

图11表明,温度在900~1 100℃范围时,随着温度的升高,还原率由54.47%升高至85.49%,还原剂利用率由48.69%升高至76.42%,提升较快。温度继续提升到1 300℃时,还原率提升到了86.31%,还原剂利用率提升至77.15%。试验结果表明温度的提升有利于提高还原反应的氧化铕还原率,1 100℃前提升幅度较大,1 100℃之后随也有

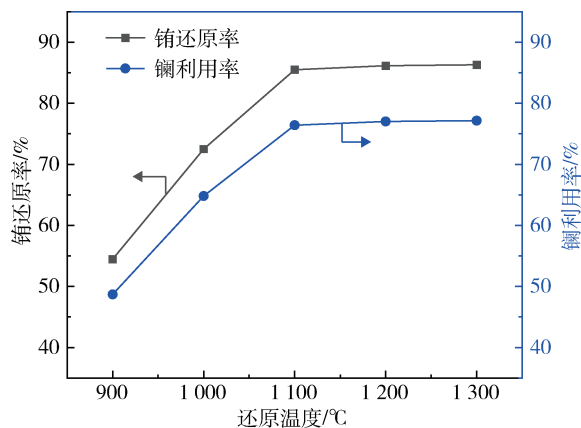


图11 还原温度对氧化铕还原率及还原剂镧利用率的影响

Fig. 11 Effect of reduction temperature on the reduction rate of europium and the utilization rate of reducing agent lanthanum

提升但幅度很小,还原效果相差无几,这表明温度的提升对氧化铕还原率的提升也是有限的。因此后续试验选用1 100℃为还原适宜温度。

图12(a)为预制球团在1 100℃时还原1.5 h后的还原渣物相分析图,此时还原效果较好, La_2O_3 的结晶效果优异;图12(b)为各还原温度下还原渣的物相分析,可以看出温度从900℃升到1 100℃时, La_2O_3 的衍射峰峰强逐渐增强,后续峰强几乎不变,这与氧化铕的还原率变化一致。

3.1.5 还原时间对La-Eu₂O₃体系还原过程的影响

合理的还原时间能够保证反应的还原率并减少反应周期以减少成本,避免能源浪费。本节旨在探究还原时间对氧化铕还原率和镧利用率的影响

规律,试验条件设定如下:还原温度为1 100℃,制团压强为20 MPa,还原剂过量比为1.1,载气流量为0.2 m³/h,还原时间分别取0.5 h,1.0 h,1.5 h,2.0

h,2.5 h。代入试验结果得到不同还原时间下氧化铈还原过程的变化,如图13所示。

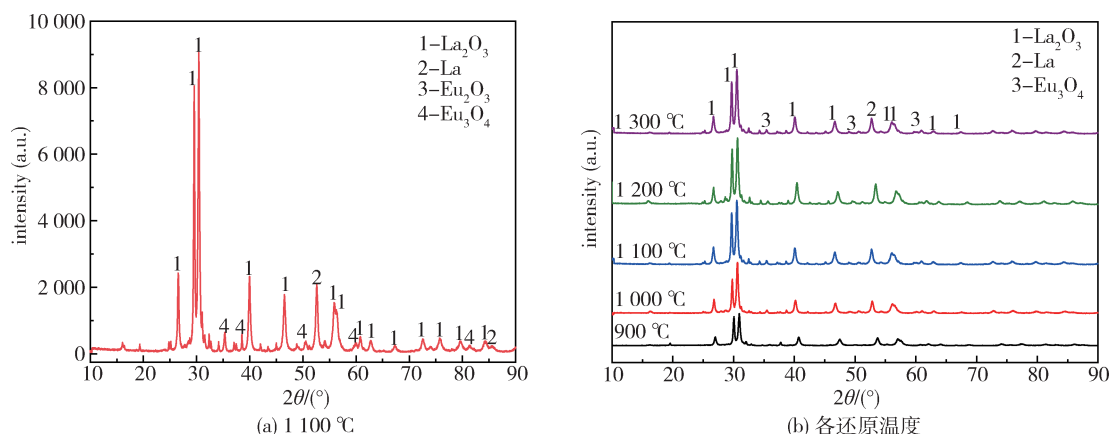


图12 不同还原温度下还原渣物相分析图

Fig. 12 Phase analysis of reduced slag under different reduction temperature

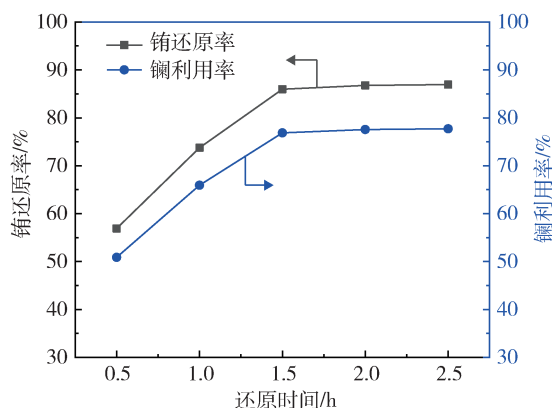


图13 还原时间对氧化铈还原率及还原剂镧利用率的影响

Fig. 13 Effect of reduction time on the reduction rate of europium and the utilization rate of reducing agent lanthanum

图13表明,镧热还原氧化铈的反应在起始阶段的速率非常快,仅半小时还原率即达到了55%以上。在之后的1~1.5 h内还原率变化较快,氧化铈的还原率从56.91%上升到85.98%,还原剂利用率从50.87%增长至76.86%。而当还原时间继续延长,氧化铈还原率和还原剂利用率的增长非常缓慢,体现在还原时间从1.5~2.5 h时,还原率仅增长了0.1%,说明此时还原时间已经不是反应的限制因素,继续延长还原时间无法增加还原效果。因此试验室条件下最佳的还原时间为1.5 h。

对各还原时间下还原反应得到的还原渣进行物相分析,结果如图14所示。图14(a)为还原时间1.5 h时的还原渣物相,可以看出此时还原反应已接近终点,还原渣内的各个物相峰强明显。图14(b)为不同还原时间下渣系的物相分析对比图,从中可以看出当还原时间增加时,还原渣中主要物相La₂O₃的衍射峰逐渐增强,到1.5 h之后变化减弱,趋于一致。当还原时间继续延长到2.5 h后几乎没有变化,这代表随1.5 h时化学反应已经趋于完全,延长不会继续推进反应进行。

3.2 试验产物分析

根据单因素试验结果,选择最佳试验条件载气流量0.2 m³/h、制团压强20 MPa、还原剂镧过量比10%、还原温度1 100℃、还原时间1.5 h下进行五组试验,得到氧化铈平均还原率为87.29%。金属铈由外接冷凝器收集,在冷凝器内壁上收集得到金属铈产物。对得到的产物铈进行SEM扫描分析,结果如图15所示。由图可知,产物金属铈纯度较低,仍需蒸馏提纯处理。杂质中包含氧,原因为收集、制样过程中金属铈难免与空气发生接触,从而氧化。使用XRF检测得到产物铈的化学成分组成如表3所示,由表3可知铈的纯度为97.88%,主要杂质为O,含量为1.69%,主要是收集、制样过程中接触空气所致。图16是产物金属铈的XRD图,根据XRD检测结果可知主要的杂质来源为铈接触空气后重新被氧化生成的氧化铈。

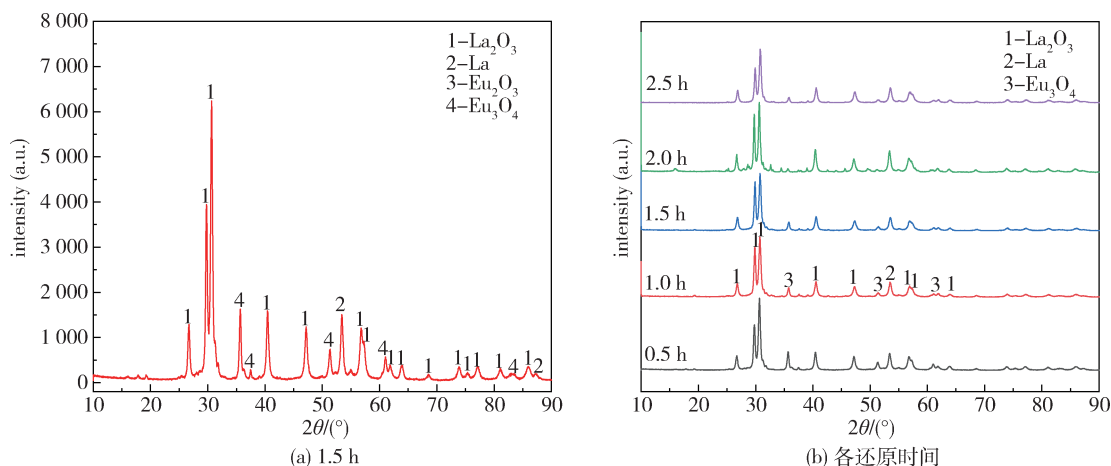


图 14 不同还原时间下还原渣物相分析图

Fig. 14 Phase analysis of reduced slag under different reduction time

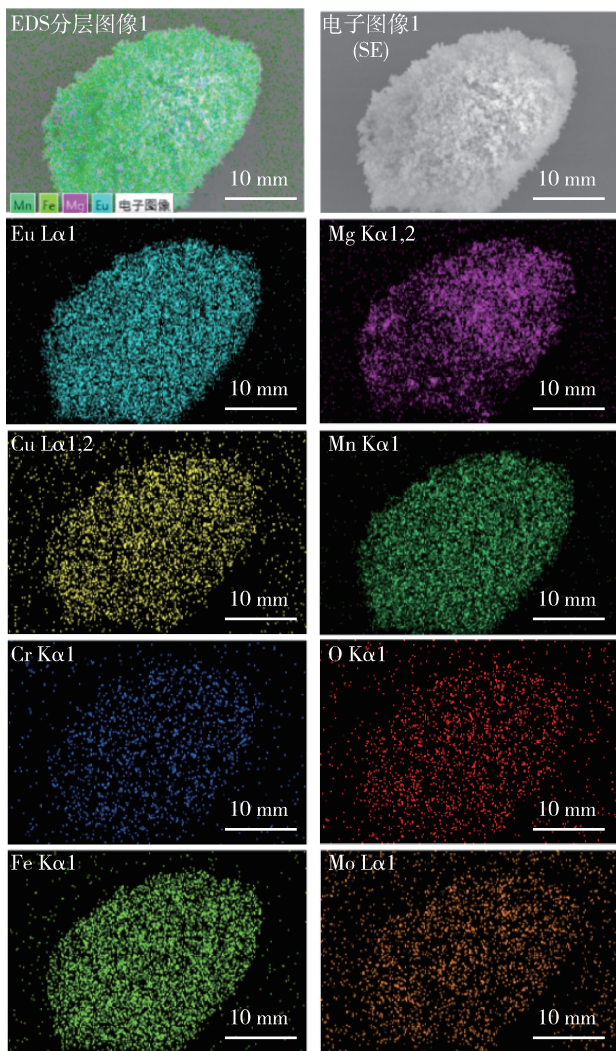


图 15 产物铕扫描电镜图

Fig. 15 Scanning electron microscope of the product europium

表 3 铕产物化学成分组成 (质量分数)

Table 3 Chemical composition of the europium product (mass fraction)

元素	Eu	O	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Mo
含量	97.88	1.69	0.17	0.04	0.06	0.05	0.08	0.03

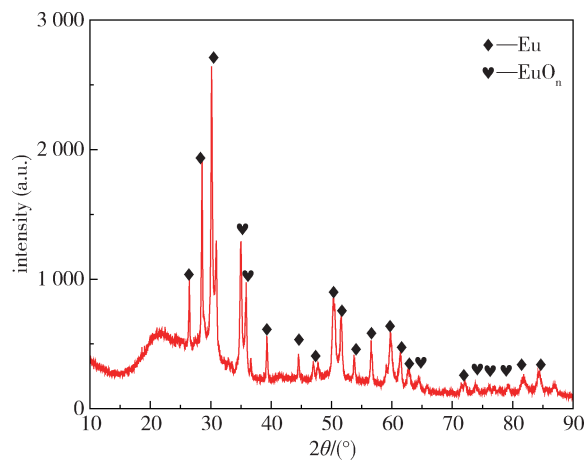


图 16 铕产物物相分析图

Fig. 16 Phase analysis of the europium product

4 结论

针对目前还原-蒸馏生产铕无法连续进行的问题,本文基于相对真空理论,采用惰性载气连续带走生成的铕蒸气形式维持相对真空,使得真空热还原氧化铕反应持续进行,研究过程分析了工艺参数对铕还原率的影响,同时对产物铕进行了表征分析,得到以下主要结论。

1) 根据吉布斯自由能计算结果可知,“相对真

空”技术可以有效降低镧热还原氧化铕反应的起始温度,该技术可以应用于稀土金属铕的生产。

2) 通过适当提高载气流量、压样压力、还原剂过量系数可对氧化铕的还原率起到提升的作用,试验条件下镧真空热还原氧化铕的最佳工艺参数为载气流量 $0.2\text{ m}^3/\text{h}$ 、制团压强 20 MPa 、还原剂镧过量比 1.1 、还原温度 1100°C 、还原时间 1.5 h ,在此条件下氧化铕的还原率为 87.29% 。

3) 制得的金属铕产物纯度较低,仅为 97.88% ,主要杂质为氧,去除其余金属杂质仍需进一步蒸馏提纯。

4) 相对真空镧热还原技术打破了原技术真空条件的限制,可连续生产,惰性气体可循环利用,符合环保要求,但仍存在着还原率较低、产物捕集工艺欠缺导致产物纯度欠佳的问题。后续研究将继续优化工艺,为金属铕的工业连续化生产提供更坚实的技术支持。

[参考文献]

- [1] WHOLFARTH E P. The Rare Earths in Modern Science and Technology Vol. 2 [M/OL]. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3406-4>.
- [2] TOSHIBA CERAMICS CO. High density, neutron absorbing, sintered europium oxide—used in nuclear reactors, comprises europium oxide and alumina, zirconia, silica, titania and/or ferric oxide: JP56129664-A, JP85059194-B[P]. 1981-01-02.
- [3] KUMAR A, MANAM J. Red emitting Eu^{3+} doped Na_2ZrO_3 phosphor with high color purity for w-LED applications [C]// Proceedings of the 3rd International Conference on Condensed Matter & Applied Physics (ICC), Bikaner, INDIA, F Oct 14–15, 2019.
- [4] 林莹,刘梦丽,冯嘉雯,等. 红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的结构精修和性能[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2024, 52(2): 207–212.
LIN Ying, LIU Mengli, FENG Jiawen, et al. Structure refinement and properties of red phosphor $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2024, 52(2): 207–212.
- [5] WANG Y, ZHOU Q, LI Y. New europium ion-iron-doped high-efficiency blue fluorescence powder beta-calcium ion-pyrophosphate-europium, useful in white LED luminescent material: CN109536168-A, WO2020098274-A1, CN109536168-B[P]. 2019-07-01.
- [6] 廖敏. 铕掺杂的无机发光材料的制备、性能及应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
LIAO Min. Study on preparation, properties and application of bismuth and europium doped inorganic luminescent materials [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [7] ANNO H, OKITA K, KOGA K, et al. Effect of europium substitution on thermoelectric properties of noble-metal silicon clathrates with $\text{Ba}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_y\text{Si}_{46-y}$ nominal compositions [J]. Materials Transactions, 2012, 53(7): 1220–1225.
- [8] Handbook on the physics and chemistry of rare earths [M]. Sole Distributors for the U. S. A. and Canada, Elsevier North-Holland, 1978.
- [9] IONOV A M, NIKIFOROVA T V, RYTUS N N. Aspects of the purification of volatile rare earth metals by UHV sublimation: Sm, Eu, Tm, Yb[J]. Vacuum, 1996, 47(6–8): 879–883.
- [10] 郝占忠,姜银举,杨家勇,等. 金属铕制备工艺的研究[J]. 稀土, 1999(4): 26–28.
HAO Zhanzhong, JIANG Yinju, YANG Jiayong, et al. Study on preparation of europium metal[J]. Chinese Rare Earths, 1999(4): 26–28.
- [11] 陈卫平,柳术平,杨庆山,等. 高纯金属铕的研制[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005(4): 17–18.
CHEN Weiping, LIU Shuping, YANG Qingshan, et al. Development of high-purity europium metal [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005(4): 17–18.
- [12] 成维,黄美松,杨露辉,等. 高纯金属铕的制备工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 55–57, 62.
CHENG Wei, HUANG Meisong, YANG Luhui, et al. Study of preparation technology of high purity europium [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(6): 55–57, 62.
- [13] 张先恒,赵二雄,苗旭晨,等. 金属铕纯度控制的研究[J]. 稀土, 2019, 40(1): 121–127.
ZHANG Xianheng, ZHAO Erxiong, MIAO Xunchen, et al. Study on purity control of europium metal [J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(1): 121–127.
- [14] ZHANG Xiaowei, WANG Zhiqiang, CHEN Dehong, et al. Preparation of high purity rare earth metals of samarium, ytterbium and thulium [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(11): 2793–2797.
- [15] CHANG Y, TU G, LIU K, et al. Short-flow preparing high-purity rare earth metal comprises adding potassium fluoride and sodium fluoride in reduction process, casting, forming primary rare earth metal, vacuum distilling primary rare earth metal, and mixing metal in crystallizer in primary vacuum distillation treatment: CN118854092-A[P]. 2024-11-16.
- [16] 郭军华. 预制球团相对真空炼镁过程研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
GUO Junhua. Research on the process of relative vacuum reduction of pre-prepared pellets for magnesium smelting [D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [17] XU Jingzhong, ZHANG Ting'an, LI Xiaolong. Research on the process, energy consumption and carbon emissions of different magnesium refining processes [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2023, 16(9): 3340.

- [18] Northeastern University. Method for smelting magnesium quickly and continuously: US- 10047413-B2 [P]. 2018-08-14.
- [19] XU Jingzhong, ZHANG Ting'an, LI Xiaolong, et al. Study on the condensation behaviour of magnesium vapour by the condensing flow field under relative vacuum conditions [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2024, 200:109785.

Preparation of rare earth metal europium by thermal reduction of lanthanum based on relative vacuum theory

SONG Shihuan¹, LIU Yan^{1,2}, ZHANG Ting'an^{1,2}, ZHANG Haonan¹, XU Jingzhong¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: At present, the main production method of metal europium is vacuum reduction-distillation method, and the recovery rate can reach 95%. However, there are still some problems, such as long reduction period, high energy consumption, unstable preparation process and inability to produce continuously. In recent years, Professor Zhang Ting'an team proposed the 'relative vacuum' smelting technology, and achieved good results in the field of magnesium smelting. In this paper, the relative vacuum smelting technology is applied to the production of metal europium by lanthanum thermal reduction. The relative vacuum reduction experiment is carried out on the prefabricated pellets made of lanthanum powder and europium oxide by a medium frequency induction furnace, in order to explore the optimal experimental conditions. The results demonstrate that the relative vacuum technology can be applied to the preparation of europium metal by lanthanum thermal reduction. The reduction rate of europium oxide can be improved by appropriately increasing the carrier gas flow rate, the pressure of the sample and the excess coefficient of the reducing agent. The optimum experimental conditions are as follows: argon flow rate $v=0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, reduction temperature $T=1100^\circ\text{C}$, reduction time $t=1.5 \text{ h}$, pelleting pressure $P=20 \text{ MPa}$, and excess ratio of reducing agent $M=1.1$. This technology breaks the limitation of vacuum conditions to achieve continuous production, and the inert gas can be recycled, but there are still problems of low reduction rate and poor product purity. Under the optimal conditions, the reduction rate of europium oxide is only 87.29%, and the purity of metal europium product is only 97.88%. Subsequent research will continue to optimize the process and provide a more solid technology basis for the industrial continuous production of metal europium.

Key words: europium oxide; europium; lanthanum thermal reduction; inert carrier gas; relative vacuum; continuous production; europium oxidation