液态阴极熔盐电解法制备钇锌合金热力学分析

于雅樵[1],刘玉宝[1],陈国华[1],袁晓鸣[2],高日增[1],张文灿[1]

(1. 包钢稀土研究院,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章对氟化物熔盐体系电解氧化物制取钇锌合金进行了有关热力学计算,得到1 027 ℃下 $Y_2O_3 + 3C = 2Y + 3CO$分解电压为1.4 V;通过对 $LiF - YF_3$、Y - Zn 二元体系相图分析,可知在1 027 ℃下(25% ~100%) LiF - (75% ~0%) YF_3(质量分数)电解质为熔融状态,锌含量在20% ~30%(质量分数)的钇锌合金为熔融状态;对合金密度分析结果表明:钇锌合金密度 >4.469 g/cm^3,大于电解质密度。

关键词: 钇锌合金; 氟化物; 熔盐电解; 热力学
中图分类号: TG111.3 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009 - 5438(2018)01 - 0072 - 03
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.01.023

Thermodynamic Analysis of Yttrium Zinc Alloy Prepared by Liquid Cathode Molten Salt Electrolysis

YU Ya - qiao[1], *LIU Yu - bao*[1], *CHEN Guo - hua*[1], *YUAN Xiao - ming*[2], *GAO Ri - zeng*[1], *ZHANG Wen - can*[1]

(1. *Rare Earth Institute of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol*, *China*;
2. *Technical Center of Inner Mongolia Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol*, *China*)

Abstract: In the paper, thermodynamic calculation of yttrium zinc alloy prepared by electrolytic oxide in fluoride molten salt system is carried out. The decomposition voltage of $Y_2O_3 + 3C = 2Y + 3CO$ is 1.4 V at 1 027 ℃; through the phase diagram analysis of $LiF - YF_3$ and Y - Zn two element system, it is known that electrolyte of (25% ~100%) LiF - (75% ~0%) YF_3 (mass fraction) is molten state at 1 027 ℃, yttrium zinc alloy with the 20% ~30% (mass fraction) zinc content is molten state; The analysis of alloy density shows that the density of yttrium zinc alloy >4.469 g/cm^3, which is larger than the density of electrolyte.

Key words: yttrium zinc alloy; fluoride; molten salt electrolysis; thermodynamic

金属钇由于其独特的核外电子排布[1],在电子器件、记忆合金、原子能、航天航空、计算机材料等方面得到了大量应用[2-3]。近年来,人们相继开发研究了一系列锌基合金,特别是C. R. M研究的Zn - Sb - RE热镀锌合金,更为稀土在锌合金中应用展示良好的前景[4-6]。目前,稀土锌合金的制备方法

* **收稿日期**: 2017 - 10 - 12
作者简介: 于雅樵(1958 -),男,内蒙古包头市人,高级工程师,现从事稀土合金制备相关工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一般采用熔兑法,但是此方法存在稀土收率低,偏析严重等问题。因此,进行稀土锌中间合金的研制具有重要的实际意义。本文对液态阴极法制备钇锌合金进行了理论分析,为工业化生产提供参考。

1　热力学计算

在恒定温度情况下,计算化合物的标准分解电压 E^0 公式为[7]:

$$E^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{nF} \quad (1)$$

其中: ΔG_T^0 为某 T 温度下,化合物分解为元素的标准吉布斯自由能; n 为反应中涉及到的电子数目; F 为法拉第常数。

在氟化物体系下液态阴极电解法制备钇锌合金,主要是以液态锌为阴极,以氧化钇为原料,氟化钇、氟化锂混合物为电解质,电解后获得的金属钇在锌阴极上析出,并与锌合金化,成为钇锌合金。1 027 ℃下各化合物分解反应的标准吉布斯自由能值以及计算得出的分解电压[8]如下:

$YF_3 = Y + 1.5F_2$

ΔG_T^0 1 027 = $+1.255 \times 10^3$ kJ

$E^0 = -4.34$ V

$LiF = Li + 0.5F_2$

$\Delta G_{1027}^0 = +4.895 \times 10^3$ kJ

$E^0 = -5.07$ V

$Y_2O_3 = 2Y + 1.5O_2$

$\Delta G_{1027}^0 = +1.508 \times 10^3$ kJ

$E^0 = -2.60$ V

根据热力学原理,分解电压绝对值越小,说明分解反应越容易进行。从上式中可以看出,在氟化钇和氟化锂电解质体系电解氧化钇过程中,氧化钇的分解反应较易进行,而氟化钇和氟化锂的分解反应较难进行。由于电解过程阳极材料一般都采用石墨,所以分解的氧能够与碳反应生成 CO 或 CO_2。利用石墨阳极导致阳极上的去极化作用。因此对于电解过程总反应式为:

$$Y_2O_3 + 3C = 2Y + 3CO \quad (2)$$

计算式(2)在 1 027 ℃下分解电压为 1.4 V,表明去极化作用为 1.0 V。

$$4YF_3 + 3C = 4Y + 3CF_4 \uparrow \quad (3)$$

$$4LiF + C = 4Li + CF_4 \uparrow \quad (4)$$

利用公式 $\Delta G^0 = -RT\ln P_{CF_4}^{\sigma}$ 计算上式(3)反应 CF_4 压力为 $10^{-45} \times 1.013\ 25$ kPa,而反应(4)计算得出 CF_4 压力更小,所以说明反应(3)、(4)不容易发生。

锌饱和蒸汽压与温度的理论公式为:

$$\log P_{2n}^{\sigma} = -16\ 620/T - 1.255\ \log T + 12.34 \quad (T, K;\ P_{Zn}^{\sigma} \times 133.3\ Pa)\ [9] \quad (5)$$

在 1 027 ℃条件下。可见锌在 1 027 ℃下蒸汽压较大,为避免其挥发,电解过程中要设计合适尺寸的电解槽或者采用低品位钇锌合金作为液态阴极。

2　相图分析

图 1 是 YF_3 – LiF 二元体系相图,由图 1 可知,在 81% LiF ~ 19% YF_3(原子数分数)处出现熔点为 695 ℃低熔点化合物,并且在 1 030 ℃温度下,(25% ~100%) LiF – (75% ~0%) YF_3(质量分数)电解质都是熔融状态。

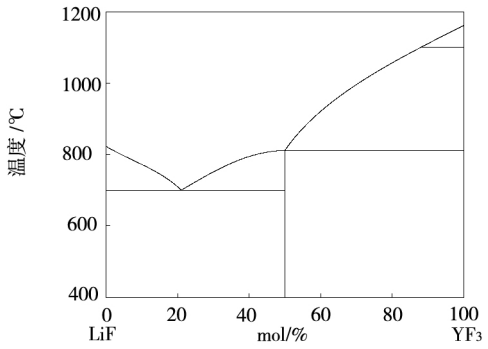


图 1　YF_3 – LiF 二元体系相图图

Y – Zn 二元体系 23% Zn ~ 77% Y(质量分数)出现低共熔点混合物,熔点 875 ℃。当温度为 1 027 ℃时,锌含量在 20% ~30%(质量分数)的钇锌合金为熔融状态[10]。通常情况下,电解温度要高于共熔点 30 ~ 50 ℃,因为温度太低,将使氧化物在电解质中溶解度和溶解速度降低,影响电解过程;温度太高,金属二次反应加剧,熔盐挥发加剧。

金属钇熔点 1 522 ℃,若采用上插式电解法制备钇,电解温度至少在 1 600 ℃左右,这将使问题复杂化。但是通过液态阴极方法便可有效解决此问题,液态锌为阴极,当金属钇在阴极析出后立即与锌进行合金化,生成低熔点化合物。

3　密度分析

表 1 为不同组成的 YF_3 – LiF 熔体密度数

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

值[11]。钇密度为4.469 g/cm^3,钇锌合金中锌含量越高,密度越大,所以钇锌合金密度肯定大于4.469 g/cm^3,远远大于表中显示电解质密度。

由上可见,在熔体组成 YF_3 > 79.96 %(质量分数),电解操作温度1 000 ~ 1 050 ℃之间,金属钇和钇锌合金的密度都大于熔体密度,所以利用液态阴极法制备钇锌合金,能够使合金沉积在电解槽底部。这样有利于操作稳定进行,同时有利于合金的汇聚和收集。

表1 YF_3 - LiF 体系中熔体密度

YF_3 含量/%(质量分数)	不同温度体系密度数值/(g·cm^{-3})			
	1 000 ℃	1 050 ℃	1 100 ℃	1 150 ℃
0	1.732	1.705	1.673	1.639
21.33	1.937	1.895	1.869	1.833
34.89	2.136	2.113	2.089	2.066
50.01	2.381	2.372	2.351	2.329
61.97	2.695	2.670	2.645	2.620
72.49	3.084	3.051	3.026	2.984
79.96	3.186	3.129	3.103	3.084
85.85	3.389	3.346	3.308	3.267
89.98	3.512	3.484	3.457	3.429

4 结论

(1) 电解温度1 027 ℃下,$Y_2O_3 + 3C = 2Y + 3CO$ 分解电压为1.4 V,去极化作用为1.0 V。

(2) 解温度1 030 ℃下,(25% ~ 100%) LiF - (75% ~ 0%) YF_3(质量分数)电解质呈熔融状态,20% ~ 30%(质量分数)钇锌合金为液态;钇锌合金密度大于电解质密度。

(3) 可以通过液态阴极氟化物体系电解氧化物制备钇锌合金。

参 考 文 献

[1] 谢建昌,李全安,李建弘,等. 稀土钇及其应用现状[J]. 稀有金属与硬质合金,2008,36(1):56 - 58.

[2] 徐光宪. 稀土(中册)[M]. 北京: 冶金工业出版社,1995.

[3] 张凌云,饶勇,陶利明,等. 金属钇的研制[J]. 江西冶金,1992,12(1):33 - 35.

[4] 李占双,陈野,张密林,等. 稀土改性氧化锌基复合脱硫剂的制备[J]. 稀土,2005,26(2):45 - 47.

[5] 李亚国,刘海林,胡宏剑,等. 钇对ZA - 27锌合金老化性能研究[J]. 中国稀土学报,2003,21(12):153 - 156.

[6] 李义根. 液态阴极熔盐电解法制备锌 - 稀土中间合金的研究[J]. 有色矿冶,1992,(5):24 - 29.

[7] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社,2007.

[8] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社,2002.

[9] 钟胜,戴永年. 论金属饱和蒸汽压在锌粉生产及真空冶金中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分),1998,(4):12 - 14.

[10] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京:科学出版社,2009.

[11] 苏锵. 稀土化学[M]. 河南: 河南科学技术出版社,1993.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net