

MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐电解镁机理

陈 野* 叶 克

(哈尔滨工程大学超轻材料与表面技术教育部重点实验室 哈尔滨 150001)

摘 要 在 725 °C 温度下, 对 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐体系进行电解。研究表明, 镁电解过程中阴极过电压 η 只有 12 ~ 51 mV, 电解过程的过电压主要是由阳极引起的; 阴极还原过程的极限扩散电流密度 i_L 为 1.56 A/cm², 镁离子阴极放电反应的电子转移数为 1.98, 2 个电子转移步骤之前存在着前置转化步骤 $MgCl^+ \longrightarrow Mg^{2+} + Cl^-$ 。应用循环伏安法对 4 种不同配比下的镁离子行为进行的研究结果表明, CaCl₂ 质量分数从 10% 增加到 40%, 维持 MgCl₂ 质量分数为 10% 以及 NaCl 与 KCl 的质量比为 6:1 不变, 随着 CaCl₂ 质量分数的增加, 镁离子结合成不易移动的络合阴离子, 镁离子迁移的电流分数减小, 镁离子的析出电位从 -1.595 V 逐渐负移至与钙、钠共同沉积, 阴极峰值电流 i_p 值逐渐增大, 阳极峰值电位与阴极峰值电位之差的绝对值 $|\varphi_{pa} - \varphi_{pc}|$ 逐渐增大, 阴极放电反应的可逆性逐渐降低。

关键词 熔盐; 电解; 镁; 阴极过程

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)12-1409-04

熔盐电解是生产金属镁的主要方法, 约占全世界镁生产的 80%^[1]。由于电解镁的原料常为含有大量 CaCl₂ 杂质的脱水 MgCl₂, 所以在实际生产中常采用四元电解质 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 体系^[2]。氯化镁熔盐电解时镁离子在阴极的放电反应及还原机理, 直接影响到电解过程的主要经济技术指标, 因此对电解镁阴极过程的研究就显得尤为重要。Espeli 等^[3]用稳态法和线性电势扫描法, 研究了 520 ~ 750 °C $m(NaCl):m(CaCl_2)=1:1$ 的 MgCl₂ 体系中的阴极反应, 所用电极材料为铂、玻璃炭和铁。他们认为^[3], 在温度高于 500 °C 时镁的析出反应基本上是扩散控制。张永健等^[4]研究了氯化镁电解时的阴极过程, 认为镁的析出过程是受扩散过程控制的简单反应。吴良蕙等^[5]研究了在 NaCl-KCl-MgCl₂ 三元熔盐体系中镁的析出过程, 认为在可逆电子转移步骤之前存在一前置反应。但是未见对加入 CaCl₂ 后的四元体系中镁离子放电过程的研究。本文将对四元混合熔盐体系下镁离子的阴极放电过程、电解过程中的阴极过电压、前置转化步骤、CaCl₂ 质量分数变化时的镁离子行为以及它们之间的相互关系进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MgCl₂、KCl、NaCl 及 CaCl₂ 均为分析纯试剂, 实验前先经真空低温干燥, 并在 300 °C 下恒温 3 h。HY1791-10 S 型直流稳压电源和 CHI100 A 型电化学分析仪 (上海辰华仪器公司)。

1.2 实验方法

所用电解槽为刚玉坩埚盛装 100 g 电解质, 采用三电极测量系统。研究电极 (阴极) 使用 W 熔封入石英玻璃管内。辅助电极 (阳极) 为光谱纯石墨棒。参比电极为 AgCl/Ag 电极, 内参比盐采用摩尔分数为 1% AgCl 及 $n(NaCl):n(KCl)=1:1$ 。电解时电解质熔体温度为 725 °C。

2 结果与讨论

2.1 阴极过程

由于镁在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔体中的溶解度很小, 一般为 0.004% ~ 0.02%^[2], 所以镁的析出可以认为是独立相。而当反应产物 R 生成独立相, 即 $\xi_R = 1$ 。 $\xi_R = 1$ 时, 电极反应速度的扩散步骤控制

2007-11-09 收稿, 2008-01-26 修回

国家高技术研究发展计划 (“八六三”计划, 2006AA03Z510), 黑龙江省科技攻关基金 (G06A212) 资助项目

通讯联系人: 陈野, 男, 博士, 副教授; E-mail: chenye@hrbeu.edu.cn 研究方向: 熔盐电解

的极化公式为^[6]:

$$\eta_c = -\frac{RT}{nF} \ln(1 - j/j_0) = \frac{RT}{nF} \ln j/(j_0 - j) \tag{1}$$

MgCl₂的浓度*c*为 1.84×10⁻³ mol/mL,根据 Mg²⁺在熔盐中的性质,在 725 ℃时取扩散系数 D=4.4×10⁻⁵ cm²/s,试验中电解质无强烈循环,取扩散层厚度 δ=10⁻² cm^[4],可求得极限扩散电流 j₀=nFD₀c₀/δ,j₀=1.56 A/cm² (F=96 500 C/mol)。

图 1 为电解质组成为 MgCl₂ (10%) + CaCl₂ (10%) + NaCl (68.57%) + KCl (11.43%) (质量分数) 的阴极极化曲线。图中可见,镁电解的阴极过电压 η 并不大,只有 12~51 mV。电解过程的过电压主要由阳极引起,当 j 为 1 A/cm² (工业电解槽的电流密度)左右时,阳极过电压约为 450 mV,比阴极过电压大很多^[7]。从图 1 还可看出,η_c ~ ln j/(j₀ - j) 呈良好的线性关系。即由式 (1) 可知,阴极放电过程为扩散控制。直线斜率为 43.4 mV,即 RT/nF=0.043 4,可求出镁离子阴极还原过程的反应电子数为 1.98。

上述结果表明,镁离子的阴极放电反应过程为扩散步骤控制的包含 2 电子转移的还原反应:

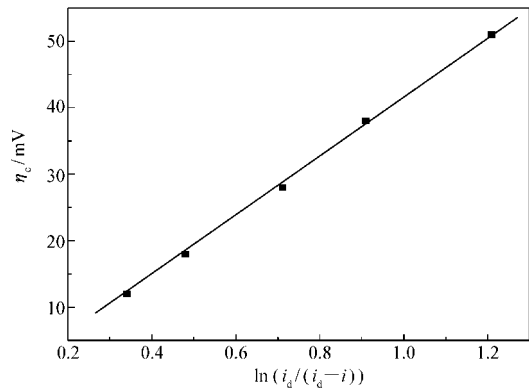
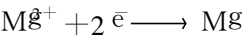


图 1 阴极极化曲线

Fig. 1 Cathode polarization curve

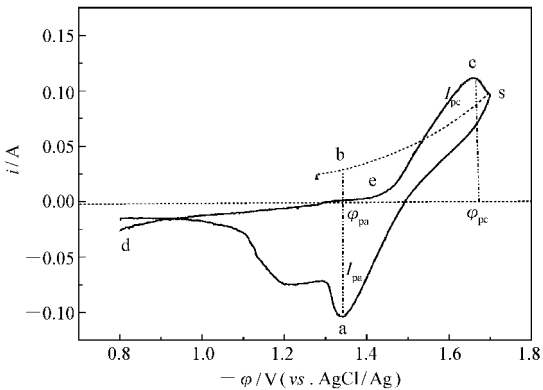


图 2 熔盐电解镁的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram for molten salt electrolysis of magnesium

2.2 镁离子的还原机理

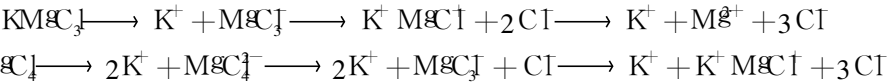
图 2 为典型的熔盐电解法制镁时的循环伏安曲线,扫速为 0.03 V/s。采用的电解质组成为 MgCl₂ (10%) + CaCl₂ (10%) + NaCl (68.57%) + KCl (11.43%) (质量分数)。图中可见,实验开始时熔盐体系中只有氧化态 Mg²⁺ 存在,则开始时电极上只有非法拉第电流 i₀ (双电层电容充电电流)通过,图 2 中 de 段即为双电层充电电流 i₀。随着电极电位进一步变负,一方面 Mg²⁺ 的还原反应被加速,电流愈来愈大,另一方面电极表面附近液层中的 Mg²⁺ 不断被消耗使浓度降低,扩散层厚度逐渐增加,电流愈来愈小。图 2 中 e 段前者起主导作用;图 2 中 c 段后者占优势,因而出现在还原峰 c,此时 I_c 为阴极峰值电流,φ_{pc} 为阴极峰值电位。而当电位从 s 点反向扫描后,电极附近的还原产物 Mg 重新被氧化,电流不断增大直至达到阳极 (氧化) 峰值电流 I_a 即为图 2 中 s 段,随后开始出现电流衰减即图 2 中 ad 段。图 2 中 a 点为氧化峰,φ_{pa} 为其阳极峰值电位。由于反向 (阳极) 峰值电流 (I_a) 不能象 I_c 那样从零电流基线求算,而应以正向扫描的阴极波的衰减电流作为基线,因此,必须作出其相应位置 s 点处的阴极波衰减电流的对称部分即为虚线图 2 中 sb 段。

表 1 为不同扫描速度下无水 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔体中循环伏安曲线的实验数据。表中可见,扫描速度 v 为 0.03~0.06 V/s 时,阴极峰值电位 φ_{pc} 改变了 8 mV,阳极峰值电位 φ_{pa} 改变了 9 mV。当扫描速度从 0.03 V/s 增大至 0.07 V/s 时,阴极峰值电流 I_c 改变了 26 mA,阳极峰值电流的绝对值 |I_a| 改变了 35.1 mA。但随扫描速度增大,I_c 增加值逐渐变小;以 I_c 对 v^{1/2} 作曲线,当扫速 v 在 0.03~0.06 V/s 之间时,I_c 与 v^{1/2} 呈良好的线性关系;但随扫速进一步增大,曲线逐渐偏离了线性关系;|I_a/I_c| 值随扫描速度的增加而逐渐增大。从以上结果可以得知,在可逆电子转移步骤之前可能存在前置转化步骤。

表 1 不同扫速下循环伏安曲线的实验数据
Table 1 Experimental data of cyclic voltammograms at different scan rates

$v/(V \cdot s^{-1})$	$v/2/(V/2 \cdot s^{-1/2})$	$-\varphi_{pc}/V$	I_{pc}/A	$-\varphi_{pm}/V$	I_{pa}/A	$ \varphi_{pm}-\varphi_{pc} /mV$	$ I_{pa}/I_{pc} $
0.03	0.173 2	1.636	0.104 1	1.319	-0.105 7	317	1.02
0.05	0.223 6	1.644	0.118 9	1.319	-0.122 7	325	1.03
0.06	0.244 9	1.644	0.125 8	1.310	-0.131 3	334	1.04
0.07	0.264 6	1.671	0.130 1	1.313	-0.140 8	358	1.08

电解质 $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ 属于离子型熔体, 熔体中各粒子间的相互作用力主要为静电力。镁离子 Mg^{2+} 、 Mg^+ 和它的各种络离子 MgCl_2^+ 、 MgCl^+ 、 MgCl^- 的存在以及它们在氯化镁熔体中的结构将决定镁的解离方式。结晶 MgCl_2 有着层状晶格, 熔融状态的 MgCl_2 可能在相当大的程度上保持着有序结构和它在固体状态的结晶格子的特征^[8]。所以最可能的解离方式为 $\text{MgCl}_2=\text{MgCl}^++\text{Cl}^-=\text{Mg}^{2+}+2\text{Cl}^-$, 此过程中的 MgCl^+ 为 MgCl_2 向 Mg^{2+} 转变的中间态络离子, MgCl^+ 中镁仍然为二价态, 并没有发生还原反应。由于在共晶成分范围内, $\text{MgCl}_2\text{-KCl-MgCl}_2\text{-NaCl}$ 和 $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 熔体的成分中性质曲线行程的单调性被破坏^[8], 由此可认为, KMgCl_3 和 K_2MgCl_4 化合物熔融时解离方式为:



可以看出, 在解离过程中 MgCl^+ 仍是 KMgCl_3 和 K_2MgCl_4 化合物向 Mg^{2+} 转变的中间态络离子 (NaCl-CaCl_2 也有类似的解离方式)。因此, 在本四元体系中, 向 Mg^{2+} 转变的一步解离方式为 $\text{MgCl}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$ 。所以, 镁(II)离子的放电反应过程之前最可能的前置转化步骤为: $\text{MgCl}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$

2.3 不同配比下的镁离子行为

研究了 4 种不同配比下的循环伏安曲线, 试验采用的电解质组成分别为: (1) MgCl_2 (10%) + CaCl_2 (10%) + NaCl (68.57%) + KCl (11.43%) (质量分数); (2) MgCl_2 (10%) + CaCl_2 (20%) + NaCl (60.00%) + KCl (10.00%); (3) MgCl_2 (10%) + CaCl_2 (30%) + NaCl (51.43%) + KCl (8.57%); (4) MgCl_2 (10%) + CaCl_2 (40%) + NaCl (42.85%) + KCl (7.15%)。测定时的扫描速度均为 0.05 V/s

图 3 为 CaCl_2 (40%) 配比下的循环伏安图, 图 4 为 3 种配比下的循环伏安图。

由图 3 可见, 当 CaCl_2 质量分数为 40% 时, Mg^{2+} 的还原峰已经不能出现, 但镁的氧化峰还有, 说明镁还是有沉积出来的, 只是镁离子的析出电位向更负的方向移动了, 可能与碱金属离子共同放电。

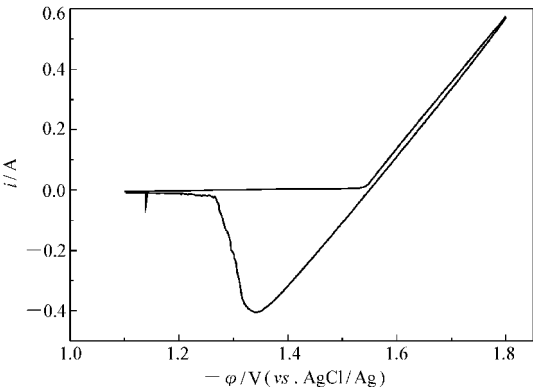


图 3 CaCl_2 (40%) 配比下的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of molten salt system with CaCl_2 (40%)

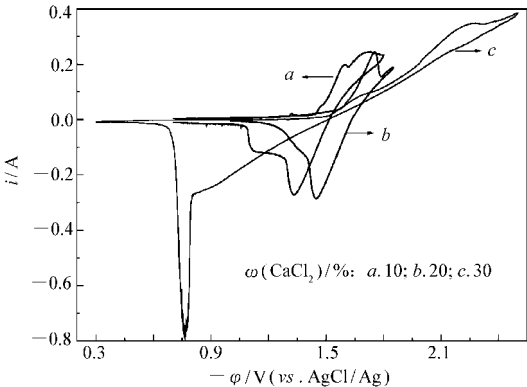


图 4 3 种配比下的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of molten salt system with three different ratios of CaCl_2

从图 3 和图 4 中可以看出, 随着 CaCl_2 质量分数的逐渐增加, φ_{pc} 逐渐负移从 -1.595 V 到可能与碱金属离子共同放电, $|\varphi_{pa}-\varphi_{pc}|$ 的值逐渐增大, I_p 值逐渐增大。在其它实验条件保持不变的情况下, 改变扫描速度仍然得到相似的实验结果。因此, φ_{pc} 逐渐负移的原因主要为在给定成分的熔体中, 镁离子、钙、钠和钾离子均迁移电流。随着熔体中 CaCl_2 含量的提高, 镁离子迁移的电流分数减小, 镁离子结合成

不易移动的络合阴离子,可能的解离方式为 $\text{Ca}_2\text{MgCl}_6 \longrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + \text{MgCl}_6^{4-} \longrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + \text{MgCl}_2 + 3\text{Cl}^-$ [8]。向 MgCl_2 熔体中加入的 CaCl_2 越多,部分镁离子将被 Ca^{2+} 离子所取代的就越多,这导致镁离子和氯离子之间的结合加强 [8],结果生成更加稳定的络合离子,使得 Mg^{2+} 的析出电位逐渐向更负的方向移动,最后可能和钙、钠共同沉积出来。 $|\varphi_{\text{pa}} - \varphi_{\text{pc}}|$ 值逐渐增大的原因主要是随着 CaCl_2 质量分数的逐渐增加,络合离子 MgCl^+ 就越稳定,阴极放电过程的可逆性逐渐降低。

参 考 文 献

1 YANG Bao-Gang(杨宝刚), YU Pei-Zhi(于佩志), LI Bing(李冰), QIU Zhu-Xian(邱竹贤). Light Metal(轻金属) [J], 2000 (10): 43

2 XU Bing-She(许并社), LIM ing-Zhao(李明照). Magnesium Refining and Magnesium Alloy Smelting Process(镁冶炼与镁合金熔炼工艺)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 62

3 Espeli B, Tuohi R, Vek L. In: International Society of Electrochemistry 30th Meeting Extended Abstracts[C], Trondheim Norway, 1979: 52

4 ZHANG Yong-Jian(张永健), LUO Liang-Ming(罗亮明). J Cent South Inst Min Metall(中南矿冶学院学报)[J], 1994, 25(2): 176

5 WU Liang-Hui(吴良蕙), WANG Yue-Hua(王跃华). J Cent South Inst Min Metall(中南矿冶学院学报)[J], 1990, 21(1): 103

6 ZHA Quan-Xing(查全性). Introduction of Electrode Process Kinetics(电极过程动力学导论)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1987: 76

7 ZHANG Ming-Jie(张明杰). Principles and Application of Molten Salt Electrochemistry(熔盐电化学原理与应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 104

8 XIE Gang(谢刚). Theory and Application of Molten Salt(熔融盐理论与应用)[M]. Beijing(北京): Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 1998: 171

Mechanism of Electrolysis of Magnesium Chloride
in $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ Molten Salt

CHEN Ye, YE Ke

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology Ministry of Education
Harbin Engineering University Harbin 150001)

Abstract At 725 °C, $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ molten salt was used for the electrolysis of magnesium chloride. Results show that in the course of magnesium electrolysis cathode overvoltage η_c is not large, only 12 ~ 51 mV, the overvoltage of the electrolysis process is mainly caused by the anode; the diffusion limited current i_d of the cathodic process is 1.56 A/cm²; the number of electron transfer of the cathodic process is 1.98, while there is a pre-conversion step $\text{MgCl}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$ before the reversible electron transfer step. CV was used to study magnesium ions behavior in the molten salt electrolyte with four different ratios of CaCl_2 . With changing CaCl_2 from 10 percent to 40 percent while maintaining MgCl_2 to be 10 percent and the mass ratio of NaCl and KCl to be 6:1, as the amount of CaCl_2 increased, magnesium ions integrate into the complexing anions, which are not easy to move. As a result, the migration current of magnesium ions decreases, the magnesium ions deposition potential gradually moves to the negative direction from -1.595 V to which codeposition of magnesium with Ca and Na takes place, cathodic peak current I_c gradually increases, the absolute value of the difference between anodic peak potential and cathodic peak potential $|\varphi_{\text{pa}} - \varphi_{\text{pc}}|$ gradually increases, and the reversibility of cathode discharge reaction gradually lowers.

Keywords molten salt electrolysis magnesium cathodic process