

中温电解制 F_2 过程中 Mg 添加剂 对阳极极化的影响

杜森林 苏洪钰 赵连山

殷素云 唐定骧 沈青囊

(中国科学院长春应用化学所, 130022)

采用 I-V 曲线法研究中温电解制 F_2 时, 阳极溶解 Mg 对碳阳极极化的影响。电解过程中阳极溶解的 Mg 的浓度达到一定值时, 阳极临界电流密度将增加 1 个数量级。扩大试验结果表明, Mg 添加剂具有抑制和消除阳极效应的作用。试验进一步证实, 在大功率阳极处理和 Mg 添加剂间存在着抑制和消除阳极极化的协同作用。

关键词 F_2 电解 阳极效应 Mg 添加剂

使用碳钢电解槽中温法电解制 F_2 时, 若利用新电解质电解, 通用的作法是: 先采用镍阳极脱水, 再更换为碳阳极电解制 F_2 。在熔盐电解过程中经常发生阳极极化, 经常出现阳极效应, 阻止 F_2 产生。此时, 必须再更换为镍阳极进行电解, 当电解过程正常后再更换为碳阳极。上述操作繁重, 工作条件恶劣, 危害工作人员健康, 又影响设备正常运行。尽管使用蒙乃尔材质的电解槽可延长正常运行时间, 上述问题在某种程度上可得以改善, 但仍未能消除阳极效应。况且, 由于价格原因, 在我国, 碳钢电解槽仍是优先使用的^[1,2]。

国外^[3]曾报道过一系列氟化物添加剂对中温电解制 F_2 极化的影响。本工作完成后已见到有关用 MgF_2 作添加剂的报道, 但均以氟化物粉末形式加入电解液中, 而不是本工作采用的阳极溶解方式。

本工作以 Mg 阳极溶解方式把 Mg 加入氟化物熔盐中, 同时配合采用直流高压处理方法, 以消除和抑制阳极极化和阳极效应(Mg 阳极溶解在 $KF \cdot 2NF$ 熔盐中, 以 Mg^{2+} 存在, 以下称作 MgF_2)。这样, 中温电解制 F_2 时, 无须先以镍阳极脱水, 可直接用碳阳极脱水, 并用碳阳极进行长周期电解。本文将对 Mg 添加剂的作用机理予以探讨。

1 MgF_2 对碳阳极临界电流密度的影响

1.1 无 MgF_2 添加剂

当 $KF \cdot 2NF$ 熔盐(HF 的质量百分数 $\omega_{HF} = 39\% - 41\%$) 中没有阳极溶解 Mg、电解温度为

收稿日期: 1994-05-03 收到修改稿日期: 1994-06-21

85—100℃、采用新碳阳极($S = 10\text{cm}^2$)时,用 I-V 曲线方法测得的临界电流密度 i_a 列于表 1。由表可见,在新配制的电解质 $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 盐浴中,利用不同尺寸的新碳阳极,其临界电流密度 i_a 值均小于 $0.6\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,且与熔盐中含 Fe 量的变化无关。

表 1 碳阳极临界电流密度值^[1]Table 1 Critical current density on carbon anode^[1]

电极面积/cm ²	含铁量 $w(\text{Fe})/\%$	临界电流密度 $i_a/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	电极面积/cm ²	含铁量 $w(\text{Fe})/\%$	临界电流密度 $i_a/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
50	0	0.11 0.19 0.15	10	0.059	0.21 0.34 0.19
30	0	0.12 0.13 0.14	10	0.023	0.55 0.34 0.52
10	0.130	0.23 0.16	10	0.095	0.49 0.39

1.2 有 MgF_2 添加剂

采用 Mg 阳极溶解方式将金属 Mg 溶解到 $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 熔盐中的实验结果示于图 1。由图 1 可见,当盐浴中含 Mg 量 $w_{\text{Mg}} < 0.036\%$ 时,其临界电流密度 i_a 与不加 Mg 的情况相近, i_a 随 w_{Mg} 微小增加,由 $0.038\text{—}0.04\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 跃升为 $3.4\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此后,熔盐含 Mg 量继续增加, i_a 无甚变化,恒为 $3.0\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,比未含 Mg 时高出 1 个数量级。如果直接加入 MgF_2 粉,测得的 i_a 值同样较高($i_a = 2.8\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$),由于 MgF_2 沉降很快, i_a 很快下降,阳极溶解的 Mg 的化合物呈乳白状胶体物溶解在盐浴中,这有助于延长正常电解周期。

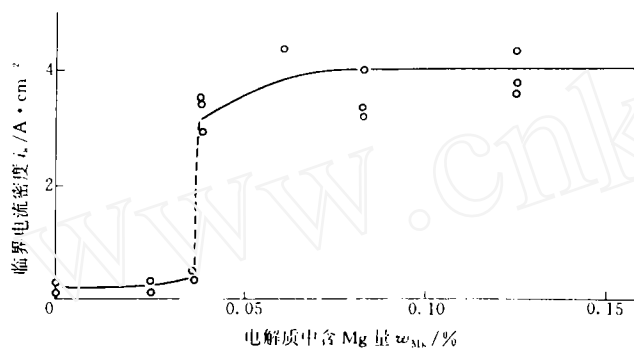


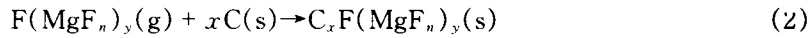
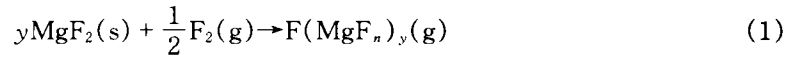
图 1 碳阳极临界电流密度与盐浴中含 Mg 量的关系

Fig. 1 Relationship between critical current density and the content of Mg in the salt bath

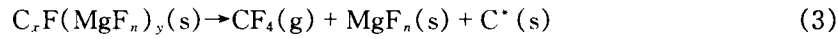
MgF_2 添加剂消除极化作用^[2]

当电解槽运行 $683800\text{A}\cdot\text{h}$, 电解质中 Mg 含量 w_{Mg} 达到 0.014% 时,出现极化现象。此时,开始阳极溶解 Mg, 6h 后槽压由 9.9V 降为 9.6V , 24h 时降至 8.0V 。电流密度达最高值后, 24h 内槽压由 10.3V 降为 10V , 极化现象被消除, 转入正常运行。消除极化后, 电解质中的 Mg 浓度增加到 w_{Mg} 为 0.02% 。由此可见, 对长期运转的电解槽, Mg 消除极化的灵敏度提高, 较之开槽时加入 Mg ($w_{\text{Mg}} = 0.37\%$) 抑制极化所需的含 Mg 量降低了 1 个数量级。

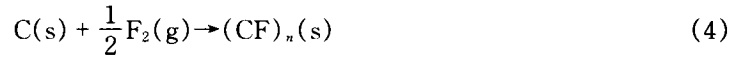
有关 MgF_2 消除和抑制阳极极化以及阳极效应的机理研究不多, 以下反应^[3] 是可能进行的:



反应(2)最容易发生,式(2)中的产物将按式(3)分解为



由于发生式(3)所示反应,使反应(4)难以进行。



式(2)生成的三元氟化物膜对电解质的润湿性很好,它的电导率比 $\text{C}^*(\text{s})$ 高出 1 个数量级。综上所述可见, MgF_2 添加剂的加入有利于消除和抑制极化现象。

3 直流高压处理与 MgF_2 添加剂的协同作用

在新配制的电解质中,利用碳阳极电解时,电解电流明显下降,出现阳极效应,极间电压骤然上升超过 22V。此时,采用直流高压处理,电压可超过 30V,阳极临界电流密度 i_a 由 $0.11\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $4.0\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验后可以看到阳极表面受到不同程度的抛光,这样的电极表面改变了电解质的润湿性。实验中还常常出现另一种阳极效应,即电流下降不大,极间电压上升稳定后小于 20V。此现象称为反常阳极效应。当用电流密度 $0.26\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处理阳极时,对提高周期电量没有明显影响,这与正常阳极效应有着明显的区别(表 2)。

表 2 2 种阳极效应的实验结果

Table 2 Experimental results of two kinds of anode effect

序号	极化电压 /V	正常阳极效应			序号	极化电压 /V	反常阳极效应		
		处理条件 电压/V	$i_a/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	周期电量 $/\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$			处理条件 电压/V	$i_a/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	周期电量 $/\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	23	44	0.35	7.00	1	18	24	0.26	0.07
2	23	43	0.26	4.90	2	19	24	0.26	0.24
3	45	49	0.23	4.65	3	15	21	0.26	0.15
4	23	42	0.25	8.89	4	17.5	21	0.26	0.12
5	44	55	0.38	4.70	5	17	28	0.26	0.48
6	23	40	0.20	1.22	6	15	22	0.26	0.06
7	39	41	0.18	1.95	7	15	19	0.26	0.15

由表 2 可知,仅采用高压处理,延长电解周期,特别是对抑制和消除反常阳极效应,不是一个十分有效的方法。因此,本工作配合高压处理研究添加 MgF_2 到电解质中对延长电解周期的作用和效果。研究结果表明,在新配制的电解质中,阳极溶解加入一定量的 Mg ($w_{\text{Mg}} > 0.4\%$),采用新碳阳极电解不会出现阳极效应,无须高压处理,电解周期电量可达 $200\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。新电解质含 Mg 低时 ($w_{\text{Mg}} = 0.05\%$),短期之内即出现阳极效应,须经高压处理后方可顺利进行电解。此外,当阳极再次出现极化征兆时,采用阳极溶解补加 Mg 的办法,周期电量也可达到 $200\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见,恰当的高压处理和 Mg 的添加,可以改善电解运行状况、延长

电解周期。实验证实,单一的高压处理虽然可以消除极化现象,但正常运行周期短,尤其对反常的阳极效应似乎无明显作用。采用阳极溶解Mg时,电解周期则将延长。

在 $w_{Mg} = 0.0033\%$ 盐浴中,电解槽运行 $1553094A \cdot h$ 时出现阳极效应。经 $25V$ 直流高压处理 $8min$,随后,降低电流消除极化(图2曲线1),然后,上升电流,观察消除极化效果(图2曲线2)并进行正常电解。

4 小结

1) 阳极溶解Mg到制F₂电解质中,可将碳阳极临界电流密度提高1个数量级。

2) 在电解过程中,Mg添加剂可抑制和消除阳极效应。

3) 在电解过程中出现的阳极效应,经直流高压处理,再加入Mg添加剂可予以抑制,改善电解,延长电解周期。

4) Mg添加剂对抑制和消除阳极效应的作用机理可能是:在碳阳极表面生成被电解质易润湿的导电率比较高的C₁F(MgF_n)₂氟化物膜。

参加此项工作的还有:申家成,杜富英,路连清,宋人英,鲁化一,赵敏寿等。

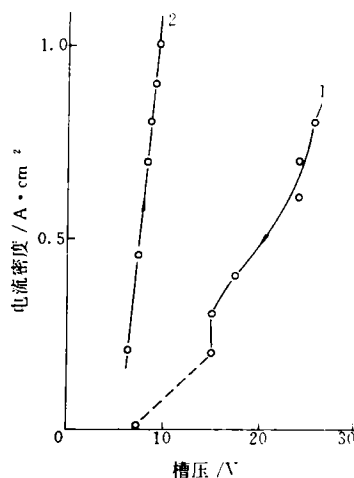


图2 含Mg盐浴中直流高压处理碳阳极消除极化效应

Fig.2 Depolarization of effect of carbon anode treated by high power in Mg bath

参 考 文 献

- 1 苏洪钰. 中温电解制氟过程中的某些问题. 中国科学院长春应用化学研究所资料. 1968.
- 2 杜森林. 中温电解制氟镁添加剂对消除阳极极化, 延长电解周期的作用. 中国科学院长春应用化学研究所资料. 1969.
- 3 Watanabe N, Nakajima T, Ino T, et al. Structure of Fluorine-Graphite Intercalation Compound Formed on Carbonaceous Electrode in $KF \cdot 2HF$. In: Anon. Proceedings of The Second Japan-China Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology. Yokohama, Japan: [s. n.], 1988, 91.
- 4 Watanabe N. A New Elucidation of Addition Agent Effect in Carbon Anode Reaction of Molten Fluoride Cells. In: Anon. Proceedings of The First International Symposium on Molten Salt Chemistry and technology. Kyoto, Japan: [s. n.], 1983, 21.

EFFECT OF MAGNESIUM ADDITIVE ON THE ANODE POLARIZATION IN ELECTROLYSIS OF $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ MELT

DU SENLIN SU HONGYU ZHAO LIANSHAN YIN SUYUN

TANG DINGXIANG SHEN QINGNANG

(*Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Applied Chemistry, 130022*)

The influence of Mg additive (as colloidal MgF_2) generated by anodic dissolution of Mg in $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ melt on the carbon anode polarization and effect is studied by liner sweep voltammetry. When a specific amount of the dissolution of Mg in the $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ melt is reached during electrolysis of fluorine, the anode critical current density would increase by a order of magnitude. The pilot experimental result show that Mg additive is effective for prohibiting and eliminating the anode polarization and effect. A longer cell life is achieved by simultaneous action of the high power processing technique and Mg additive.

Key words Electrolysis of fluorine Magnesium additive Anode polarization and effect