



离子膜电解还原 Eu^{3+}

朱 薇, 刘志强, 李 伟, 张魁芳

(广东省稀有金属研究所 广东省稀土开发及应用重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 针对溶液中 Eu^{3+} 离子难还原等问题, 采用离子膜电解法对溶液中 Eu^{3+} 的还原进行试验研究, 考察不同阴、阳电极材料, 阳极液、阴极液成份及酸度, 电流密度等工艺条件对 Eu^{3+} 还原的影响, 确定最佳工艺参数。结果表明: 钕系多元混合物涂层钛阳极、金属钛阴极, 阳极液为含 1 mol/L 盐酸溶液的氯化钙溶液、阴极液为富钕料液, 电流密度为 500 A/m² 时, 经过 7.5 h, Eu^{3+} 的电解还原率大于 95.5%, 电解还原电流效率大于 80%, 槽电压稳定, 无钕损失; 经过工业化连续运行, Eu^{3+} 的电解还原率大于 94%。

关键词: 稀土; 离子膜电解; 还原; 钕

中图分类号: TF845

文献标志码: A

钕作为激活剂、标记试剂等被广泛应用于众多高新技术领域。随着高新技术领域的发展, 高纯氧化钕的需求量迅猛增加^[1-4]。钕在 17 个稀土元素之中含量相对较少, 单纯采用离子交换或萃取法很难获得纯度大于 99.99%(4N)的高纯氧化钕。目前, 工业生产高纯氧化钕主要采用锌粉还原法将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} , 再将 Eu^{2+} 与其他稀土元素分离^[5-6]。采用锌粉还原时, 由于引入了新的杂质锌, 需追加后续工序除锌, 加大了废水处理难度, 并增加了重金属废渣等固体废弃物, 该方法已无法满足国家日益严格的环保要求。

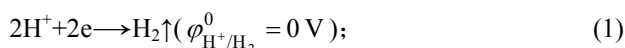
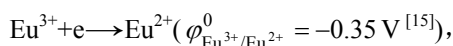
电化学还原法目前在许多有色金属冶炼上得到广泛应用, 属于一种绿色工艺。20 世纪 80 年代, 国际上出现了电解还原 Eu^{3+} 的方法, 引起了稀土行业的广泛关注。目前研究电解还原 Eu^{3+} 主要有 3 种方法: 盐桥电解还原法、多孔碳隔膜电解法和离子交换膜电解法。这些方法存在着 Eu^{3+} 还原电位低、析氢严重、钕还原率低、电极寿命短、易产生稀土沉淀堵塞离子膜等问题^[7-15], 导致工业上无法实现电解还原 Eu^{3+} 。针对上述问题, 本文作者采用离子交换膜电解法进行了 Eu^{3+} 还原研究, 筛选了阳、阴极, 研究了还原工艺条件等, 克服了上述问题, 并进行了离子膜电解还原 Eu^{3+} 工业化实验。

1 实验

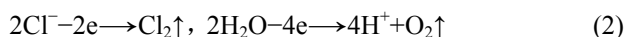
1.1 实验原理

电极反应如下:

1) 阴极



2) 阳极



式中: $\varphi_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^0$ 为 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的标准电位; $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ 为 H^+ 还原为 H_2 的标准电位。

稀土开始沉淀时 pH 值为 5 左右, 离子膜电解过程中不能有沉淀产生, 否则会导致电解无法进行。因此, 离子膜电解过程中电解液 pH 值不能超过 5。为了使 Eu^{3+} 能还原成 Eu^{2+} , 必须析氢电位比 Eu^{3+} 还原 Eu^{2+} 电位负, 先发生 Eu^{3+} 还原反应。 Eu^{3+} 离子还原成 Eu^{2+} 离子的电位为:

$$\varphi_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}} = \varphi_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^0 - \ln(a_{\text{Eu}^{2+}} / a_{\text{Eu}^{3+}}) \times RT / F = -0.35 - 0.05916 \times \ln(a_{\text{Eu}^{2+}} / a_{\text{Eu}^{3+}}) \quad (3)$$

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CBA01200); 广东省科技计划项目(2015B010105010, 2016B070701022)

收稿日期: 2016-02-20; **修订日期:** 2016-06-30

通信作者: 刘志强, 教授级高工; 电话: 020-37238410; E-mail: lzqgd168@126.com

式中: $\varphi_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}$ 为 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的电位; $a_{\text{Eu}^{2+}}$ 为 Eu^{2+} 活度; $a_{\text{Eu}^{3+}}$ 为 Eu^{3+} 活度。

Eu^{3+} 离子还原率越高, 它的还原电位越负。析氢电位:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - \text{pH} \times RT/F = -0.05916 \times \text{pH} \quad (4)$$

从析氢电位和铈还原电位可以看出, 电解液 pH 值低于 5 时, Eu^{3+} 还原电位比析氢电位负, 先发生析氢反应。因此, 在水溶液体系中要将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 必须解决析氢问题, 需要寻找一种氢超电位比较高的阴极材料, 抑制析氢反应。同时, 电解还原过程中不可避免地会有析氢反应发生, 电解液体系 pH 值会不断增加, 为了避免电解还原过程有稀土沉淀产生, 在电解过程中必须维持电解液 pH 值的稳定。这些难题是造成目前离子膜电解还原 Eu^{3+} 无法工业化应用的主要原因。

1.2 实验原料

实验原料: 盐酸、氯化铈、氯化钙、 FeCl_3 、 NH_4SCN 均为分析纯; 富铈稀土料液 ($[\text{Eu}^{3+}] = 0.70 \text{ mol/L}$, $[\text{RE}^{3+}] = 1.0 \text{ mol/L}$, 由稀土冶炼企业提供)。

1.3 实验设备

实验装置如图 1 所示。电解槽: 由有机玻璃材料加工而成, 单槽长×宽×高为 $180 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 。2 个有机玻璃单槽通过螺栓固定在一起, 并将离子膜夹在 2 个单槽中间; 阴极板采用长×宽分别为 $150 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 金属网; 阳极板为长×宽分别为 $150 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 的贵金属涂层钛板; 甘汞电极(型号 217,

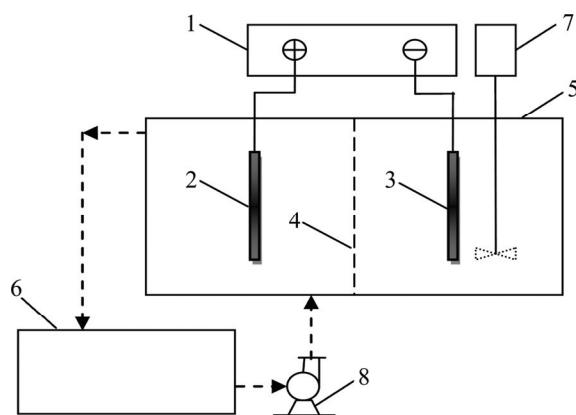


图 1 电解还原实验装置

Fig. 1 Electro-reduction experimental device: 1—Source; 2—Anode; 3—Cathode; 4—Ion exchange membrane; 5—Electrolysis cell; 6—Anolyte cell; 7—Agitator; 8—Constant flow pump

姜堰市国创分析仪器有限公司生产); 电化学工作站 (CHI660D); 恒流电源(新威 BTS 节能型动力电池化成检测系统(0~20 A, 0~30 V))。

1.4 实验方法

分别将配制的阴、阳电解液加入到电解槽中, 阴极室加入 1 cm 厚煤油作保护液, 然后将电极板按一定间距固定在电解槽中; 电解槽阳极室采用循环系统, 将配制好的阳极电解液通过恒流泵按流量 $Q = 0.65 \text{ mL/s}$ 打入阳极室, 使其两室的电解液维持至静态试验最佳条件范围内, 溢流出的阳极电解液再返回电解液贮槽; 开启阴极室搅拌器, 通电后调节电流至设定值, 进行电解。每隔 10 min 取出 1 mL 阴极液分析 Eu^{2+} 浓度^[16], 计算电流效率和电能消耗。

1.5 分析检测

溶液中 Eu^{2+} 离子分析: 先加入 100 mL 左右去离子水于反应瓶中(如图 2 所示), 滴加 NH_4SCN 溶液(质量分数 15%左右)2~5 mL; 盖紧瓶塞, 通入高纯 N_2 约 3~5 min 赶尽整个装置中的空气后, 取 1 mL 待测溶液加入反应瓶中, 从滴定管中逐滴加入 FeCl_3 标准溶液, 至红色不再消失即为终点, 读记 FeCl_3 标准溶液消耗体积, 然后求出 Eu^{2+} 的浓度。 Eu^{2+} 的浓度(mol/L) = FeCl_3 标准溶液浓度(mol/L) × FeCl_3 标准溶液消耗量(mL)。

电化学分析: 采用循环伏安法对阴极、阳极进行电化学分析。所用设备为 CHI660D 电化学工作站和

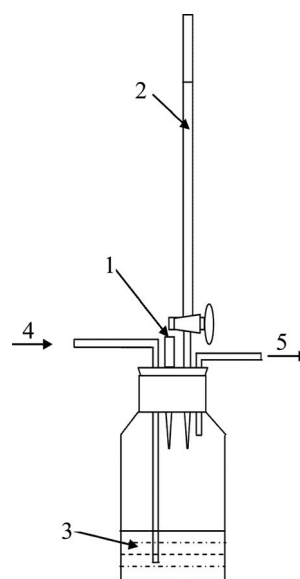


图 2 Eu^{2+} 离子分析装置

Fig. 2 Eu^{2+} analysis device: 1—Charging hole; 2—Burette; 3—Reaction bottle; 4—Intake tube; 5—Outtake tube

三电极体系: 辅助电极为铂电极; 参比电极为饱和甘汞电极。扫描速率为 20 mV/s, 选择 -1.2 V 作为初始电位, 扫描范围为 -1.2~1.5V。

2 结果与讨论

2.1 阳极、阴极的筛选

选取经过草酸蚀刻的涂敷钨、铌、钽、铪、铌等氯化物混和溶液的钛基活性涂层电极 RT 和 IT, 与铂阳极、铅银阳极一起进行筛选实验。RT 是钨系多元混合物涂层钛阳极, IT 是铌系多元混合物涂层钛阳极, 实验结果见表 1。由表 1 可知铅银阳极析氯电位最高, IT 阳极析氯电位与铂阳极的接近, 比 RT 阳极的高很多。但铅银阳极在本电解体系中易腐蚀, 使用寿命不长; 铂阳极为贵金属阳极, 价格昂贵。在 0.5 mol/L 盐酸体系中, RT 和 IT 两种阳极的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 在电流相同的情况下, IT 阳极的

表 1 不同阳极的析氯电位(饱和 NaCl 溶液; 40 °C; vs SCE)
Table 1 Chlorine evolution potential of anodes (saturated NaCl solution; 40 °C; vs SCE)

Current density/ ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	RT anode potential/ V	IT anode potential/ V	Platinum anode potential/V	Lead-silver anode potential/V
500	1.042	1.405	1.32	1.58
1000	1.051	1.470	1.40	1.74
2000	1.064	1.560	1.59	1.96
5000	1.102	1.770	1.89	2.40

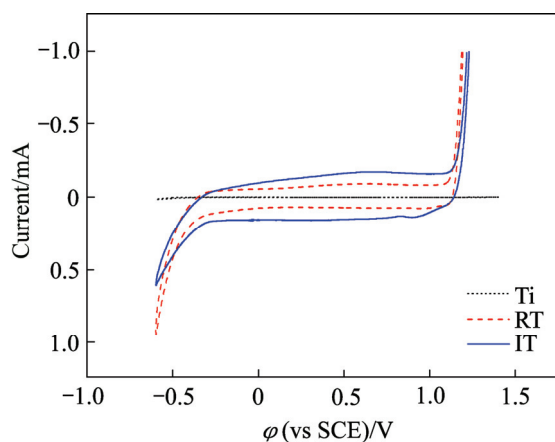


图 3 在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的循环伏安曲线(扫描速度 0.02 V/S)

Fig. 3 Cyclic voltammetry curve in saturated 0.5 mol/L NaCl solution (scanning speed of 0.02 V/S)

析氯电位比 RT 阳极的高。综上所述, IT 阳极与 RT 阳极相比, 析氯电位更高, 较难析出氯气。本实验选用铌系多元混合物涂层钛阳极(IT 阳极)。

由于稀土开始沉淀 pH 为 5, 因此在 $\text{pH} < 5$ 的稀土溶液中, 析氢电位高于 -0.3 V。由于析氢电位比 Eu^{3+} 还原电位高, H^+ 更容易被还原为 H_2 析出。 H^+ 在阴极表面与 Eu^{3+} 形成竞争, 会降低电流效率; H^+ 的减少改变了阴极液的酸度, 可能导致稀土生成沉淀。因此, 必须选用氢超电压较高的金属作为阴极电极。本研究选取氯化物溶液中耐腐蚀性比较强并且氢超电位比较高的金属钛、钽金属电极进行筛选实验。分析了金属钛、钽在 $\text{pH}=2.0$, $[\text{Eu}^{3+}]=0.5 \text{ mol/L}$ 的氯化铕溶液中的极化曲线, 实验结果如图 4 所示。从图 4 可以发现, 在同等条件下, 金属钛的电流在 -0.8~-0.6 V 之间出现一个平台, 根据资料可知此时氢在金属钛上的析氢电位, 判断出在该平台处 -0.6 V 先进行 Eu^{3+} 还原, 到 -0.8 V 左右再析氢; 因此, 钛可以将 Eu^{3+} 还原优先发生, 随后再析氢; 钽金属只在 -0.6 V 处出现一个小平台, 没有明显的析氢峰出现, 可能使用钽电极时 Eu^{3+} 还原与析氢反应同时发生。因此, 为了优先还原 Eu^{3+} , 选择钛作为金属阴极比较合适。

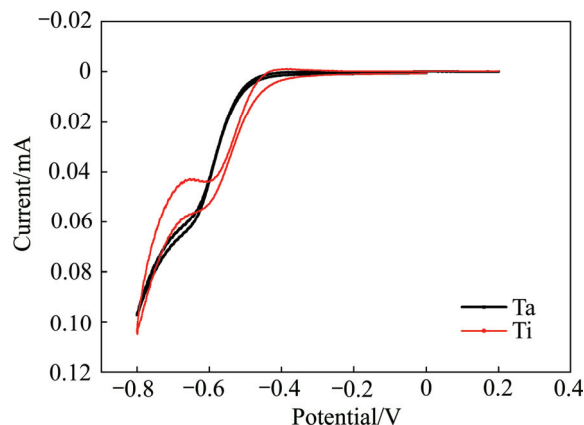


图 4 不同金属阴极在氯化铕溶液中的极化曲线(扫描速度 0.02 V/s)

Fig. 4 Polarization curve of metal cathodes in EuCl_3 (scanning speed of 0.02 V/s)

2.2 不同电流对电解的影响

电流强度增加, 会加快电解还原反应, 但影响电流效率; 电流强度较高, 副反应加大, 大量析氢, 使槽电压升高, 溶液 pH 值迅速升高, 出现氢氧化物沉淀, 电解液温度升高, 导致能耗增加, 电解无法顺利进行, 离子交换膜使用寿命缩短; 而电流强度低, 则还原速率减小。电解条件如下: 阴极液 $[\text{Eu}^{3+}]=0.7 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=1.5$, 阳极液为 HCl, $[\text{H}^+]=0.43 \text{ mol/L}$, 铌

系多元混合物涂层钛阳极, 金属钛网为阴极, 电流在 4.0~10.0 A 范围内。在此条件下考察了电流强度对电解的影响, 槽电压在 3~5 V 变化。实验结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着电流增加, 还原速度加快, 铈的还原率增加。电流密度在 8 A 以上时, 铈还原率可高达 94%。从图 6 和 7 可看出: 随着电流的升高, 电流效率逐步降低; 随着电解还原时间的延长, 电流效率逐步降低。

电解条件如下: 纯氯化铈阴极液 $[\text{Eu}^{3+}]=0.7 \text{ mol/L}$, 阳极液 HCl 溶液的 $[\text{H}^+]=0.43 \text{ mol/L}$, 铈系多元混合物涂层钛阳极, 金属钛网阴极, 电流 8 A。在此条件下考察了阴极液酸度对电解的影响, 实验结果如图 8 所示。阴极液酸度有两方面作用: 维持电解体系酸度防止沉淀析出和导电。实验中发现, 随着电解的进行, 阴极液酸度是降低的, 这也说明还原过程中发生了析

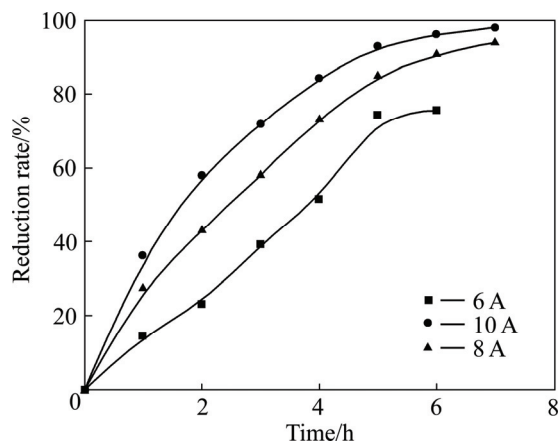


图 5 不同电流下铈还原率与还原时间的关系

Fig. 5 Relationship between reducing time and Eu reducing rate in different currents

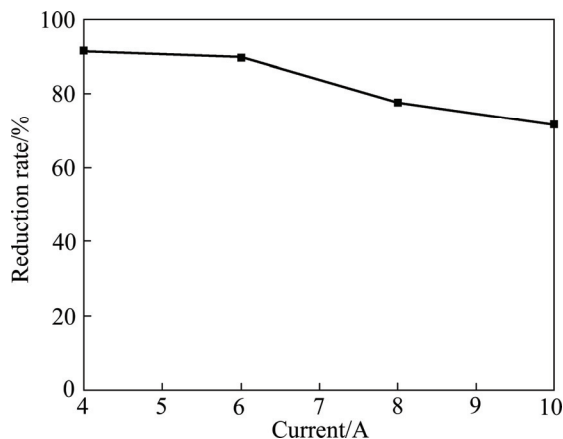


图 6 还原电流效率与电流的关系(电解 3 h)

Fig. 6 Relationship between reducing current and current efficiency (reducing time of 3 h)

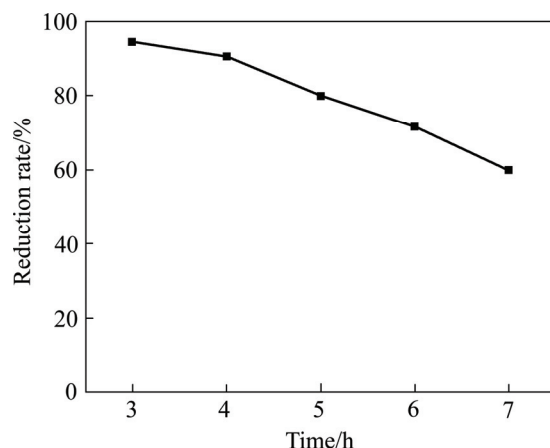


图 7 还原电流效率与电解还原时间的关系

Fig. 7 Relationship between reducing time and current efficiency

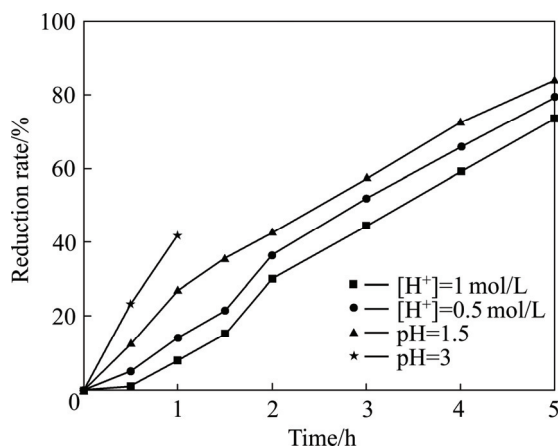


图 8 阴极料液酸度与电解还原率的关系

Fig. 8 Relationship between electroreducing rate and cathode solution acidity

氢反应, 且 H^+ 从阳极液迁移到阴极液的速率小于析氢反应的速率。从图 8 可知, 当料液起始 pH 值较高时, 体系电阻较高, 槽电压高, 电解还原速度较快, 但 pH 值迅速升高, 生成了氢氧化物沉淀, 破坏电解体系, 使电解无法进行; 当阴极液起始 pH 值较低时, 大量 H^+ 的存在使氢过电位降低, 会先析出氢气, 降低了电流效率, 并且料液酸度越高, 铈还原速度越小。当阴极液 pH 值在 1~2 之间时, 铈还原率随电解时间的延长呈直线上升, 并且还原速度较快, H^+ 从阳极液迁移到阴极液的速率与析氢反应的速率相当, 阴极液酸度变化不大, 电解还原进行顺利。

电解条件如下: 阳极液为 HCl, $[\text{H}^+]=0.43 \text{ mol/L}$, 铈系多元混合物涂层钛阳极, 金属钛网阴极, 电流 8 A。在此条件下考察了不同铈浓度的纯氯化铈溶液的

电解还原比较、阴极液为纯氯化铕溶液与富铕稀土料液的电解还原比较, 结果见图 9、10。由图 9、10 可知, 铕浓度对电解还原几乎没有影响, 阴极料液含杂质会影响电解还原率; 虽然溶液中 Eu^{3+} 浓度相同, 但纯氯化铕的电解还原率明显好于富铕稀土料液的。

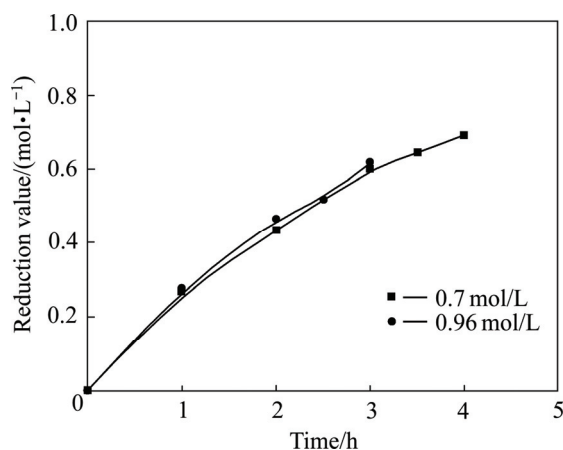


图 9 不同铕浓度下的铕电解还原比较

Fig. 9 Comparison of europium reduction rates in different Eu concentrations

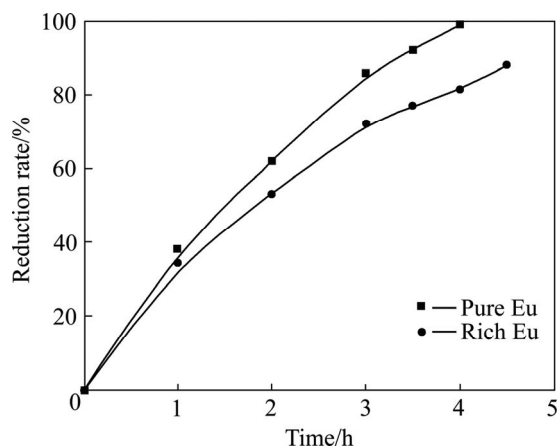


图 10 不同料液中铕还原率对比

Fig. 10 Comparison of europium reduction rates in different solutions

电解条件如下: 阴极液为纯氯化铕溶液, 其中 $[\text{Eu}^{3+}] = 0.7 \text{ mol/L}$ 、 $\text{pH} = 1.5$, 铈系多元混合物涂层钛阳极, 金属钛网阴极, 电流 8 A。在此条件下考察了阳极液为纯盐酸溶液与氯化钙溶液的电解还原比较, 阳极液酸度对电解的影响对电解的影响, 结果见图 11、12。当阳极液为 HCl, $[\text{H}^+] = 0.43 \text{ mol/L}$ 时的电解还原率明显低于阳极液为 CaCl_2 , $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{H}^+] = 0.43 \text{ mol/L}$, 主要原因为: 当阳极液为 HCl, $[\text{H}^+] = 0.43 \text{ mol/L}$ 时, 阳极液的离子浓度低于阴极液浓度, 阳极液中的 H^+ 在浓差极化的作用下较难进入阴极室; 当阳极液为

CaCl_2 , $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{H}^+] = 0.43 \text{ mol/L}$ 时, 阳极液的离子浓度高于阴极液浓度, 阳极液中的 H^+ 在电场的作用下较溶液进入阴极室, 能维持阴极液体系的酸度。当阳极液为 CaCl_2 , $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ 溶液时, 阳极液的酸度对氧化铕的还原影响较大, 当酸度太高或太低时, 电解还原率不高, 只有当酸度出于合适时, 电解还原率才高。从前面的研究可知: 阴极液的酸度对电解还原影响较大, 阴极液酸度太高或太低时, 电解还原率不高。当阳极液酸度太高时, 进入阴极液的酸太多, 导致阴极液酸度增加; 当阳极液酸度太低时, 进入阴极液的酸太少, 导致阴极液酸度不够; 因此, 在电解过程中, H^+ 会通过膜进入阴极室, 影响阴极液的酸度从而影响电解还原。随着阳极液酸度降低, 电解还原率和电流效率提高, 但降低到一定程度时, 阴极会出现沉淀, 槽电压升高, 影响电解的顺利进行。

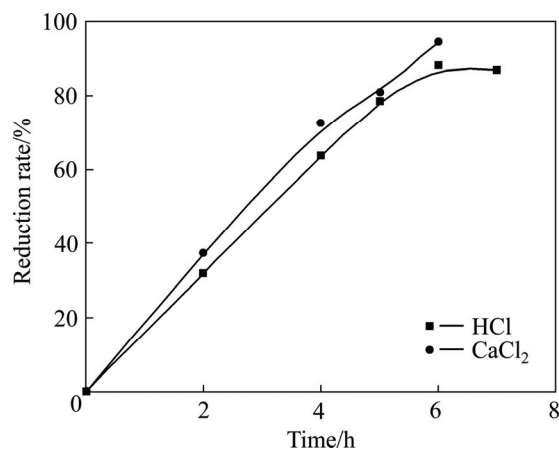


图 11 不同阳极液种类与电解还原率的关系

Fig. 11 Relationship between electroreducing rate and different kinds anode electrolyte

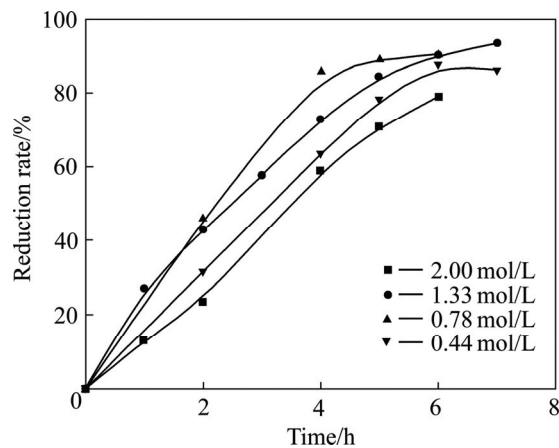


图 12 阳极料液酸度与电解还原率的关系

Fig. 12 Relationship between electroreducing rate and anode solution acidity

综上所述,采用稀土冶炼企业的富铈料液作为阴极液,其中 $[\text{RE}^{3+}]=1.0\text{ mol/L}$ 、 $[\text{Eu}^{3+}]=0.7\text{ mol/L}$,阳极液为 CaCl_2 溶液,其中 $[\text{Ca}^{2+}]=1\text{ mol/L}$ 、 $[\text{H}^+]=1.0\text{ mol/L}$,铈系多元混合物涂层钛板为阳极,金属钛网为阴极,在电流 12 A (即电流密度为 500 A/m^2)下电解 7.5 h ,电解过程中阴极液清澈透明,无沉淀产生。电解过程槽电压变化如图13所示。由图13可看出,电解过程中,槽电压平稳。经分析计算: Eu^{3+} 的电解还原率大于 95.5% ,电解还原电流效率大于 80% ,铈的收率大于 99.5% 。

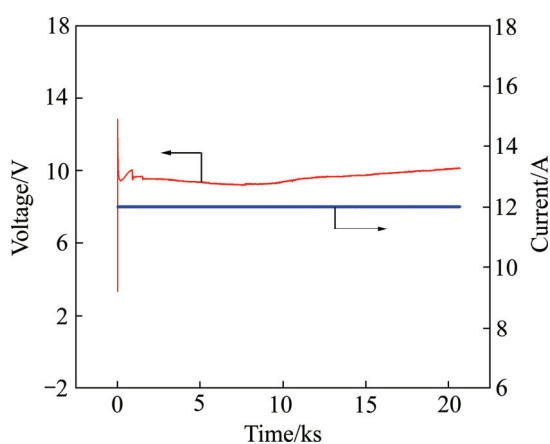


图13 电解过程槽电压随时间变化关系

Fig. 13 Relationship between voltage and time

2.5 连续动态还原工业化试验

工业化电解槽由有机玻璃材料加工而成,单槽长 $\times$ 宽 $\times$ 高为 $500\text{ mm}\times 80\text{ mm}\times 630\text{ mm}$ 。2个有机

玻璃单槽通过螺栓固定在一起,并将离子膜夹在两单槽中间;阴极板采用长 $\times$ 宽分别为 $380\text{ mm}\times 450\text{ mm}$ 金属钛网;阳极板采用长 $\times$ 宽分别为 $380\text{ mm}\times 450\text{ mm}$ 铈系多元混合物涂层钛阳极;在生产现场采用8级电解槽串联的连接方式,电极采用并联的方式连接;阴极液、阳极液流动采用并流的方式流动,设备连接图如图14所示。在生产现场将 $\text{REO}=1\text{ mol/L}$, $[\text{Eu}^{3+}]=0.7\text{ mol/L}$ 的富铈料液作为阴极液, CaCl_2 溶液(其中 $[\text{Ca}^{2+}]=1\text{ mol/L}$, $[\text{H}^+]=1.0\text{ mol/L}$)作为阳极液,将阳极液和阴极液均按 0.35 L/min 的速度进入电解槽,单槽电流 85 A 进行电解,经过 240 h 连续运行,统计分析铈还原率大于 94.3% 。

3 结论

1) 在电流相同的情况下,铈系多元混合物涂层钛阳极(IT 阳极)的析氯电位更高,较难析出氯气,比较适合作为阳极;金属钛耐腐蚀性强,并且氢超电位比较高,可以将 Eu^{3+} 优先还原,随后再析氢,比较合适作为金属阴极。

2) 阳极液和阴极液的酸度对 Eu^{3+} 的还原率影响较大。在采用铈系多元混合物涂层钛阳极、金属钛阴极、阳极液为含 1 mol/L 盐酸溶液的氯化钙溶液、阴极液为富铈料液的连续电解装置中,电流密度为 500 A/m^2 时电解 7.5 h , Eu^{3+} 的电解还原率大于 95.5% ,电解还原电流效率大于 80% ,电压稳定,无铈损失。经过工业化连续运行, Eu^{3+} 的电解还原率大于 94% 。

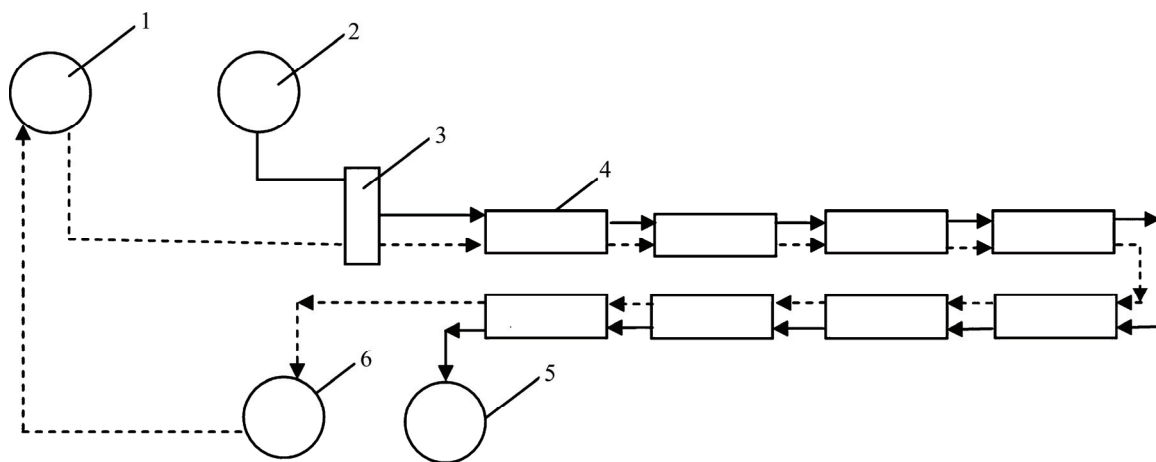


图14 连续动态还原工业化设备连接图

Fig. 14 Continuous dynamic reducing industrial equipment connection: 1— CaCl_2 solution head tank; 2—Rich Eu compound head tank; 3—Flowmeter; 4—Electrolysis cell; 5— Eu^{2+} solution tank; 6—Anolyte low tank

REFERENCES

- [1] 邵江娟, 高旭升, 王锦堂, 吴 昊. 稀土元素铕在生物技术领域的研究进展[J]. 生物加工过程, 2004, 2(1): 16–20.
SHAO Jiang-juan, GAO Xu-sheng, WANG Jin-tang, WU Hao. Research progress on europium in the field of biotechnology[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering. 2004, 2(1): 16–20.
- [2] HAN Wei-wei, SHEN Shi-hua, TAI Pei-dong. Proteome analysis of inhibitory effect of gadolinium on *sinorhizobium fredii*[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(1): 106–110.
- [3] COOPER M E, SAMMES P G. Synthesis and spectral properties of a new luminescent europium(III) terpyridyl chelate[J]. Perkin Transactions, 2000, 8(8): 1695–1700.
- [4] ZHAO Yan-zhong, ZHU Jun, ZHU Shai-hong, HUANG Yan-yan, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Synthesis and characterization of arginine-modified and europium-doped hydroxyapatite nanoparticle and its cell viability[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1773–1778.
- [5] 刘建刚. 电化学在稀土湿法冶金中的应用——II. 铕的电解还原及分离工艺[J]. 稀土, 1996, 17(3): 51–56.
LIU Jian-gang. Application of electro-chemistry in hydrometallurgy of rare earth—II. Electrolysis Reduction and refining of europium[J]. Chinese Rare Earth, 1996, 17(3): 51–56.
- [6] 王玫玫, 张其昕. Zn^{2+} 在电解还原铕(III)过程中的催化行为研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1992, 8(4): 64–68.
WANG Mei-mei, ZHANG Qi-xin. Study on the catalytical action of zinc(II) ion in the electrolytic reduction of europium(III)[J]. Journal of Fujian Normal University, 1992, 8(4): 64–68.
- [7] 刘柏峰, 董绍俊. 稀土元素的汞阴极电解—钐、铕和铕在钙汞齐电极上的电沉积[J]. 化学通报, 1980(8): 20–22.
LIU Bai-feng, DONG Shao-jun. Electrolysis of rare earth by mercury cathode—Electrodeposition of Sm, Eu and Yb by Ca-amalgam electrode[J]. Chemistry Online, 1980(8): 20–22.
- [8] 韩旗英, 杨金华, 李景芬. 高纯氧化铕分离提纯工艺综述[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(6): 26–29.
HAN Qi-ying, YANG Jin-hua, LI Jing-fen. The review of high-purity europium oxide purification technology[J]. HuNan Nonferrous Metals, 2012, 28(6): 26–29.
- [9] 刘 俊, 邵德荣, 曲宏甫. 钐(III)、铕(III)、钆(III)盐酸水溶液连续循环流动体系中铕(III)的电解还原特性研究[J]. 稀土, 1994, 15(1): 9–13.
- LIU Jun, TAI De-rong, Qu Hong-pu. Study on electrolysis reducing characteristic of europium in Sm(III)-Eu(III)-Gd(III) hydrochloride solution continuously cycling system[J]. Chinese Rare Earth, 1994, 15(1): 9–13.
- [10] 邵德荣, 凌小平, 马栩泉. 铕的电化学还原动力学研究(I): 铕在阴极上还原的极化特性[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 209–213.
- TAI De-rong, LING Xiao-ping, MA Xu-quan. Study of electrochemistry reduction dynamics I: Reduction polarization characteristic of europium on cathode[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1993, 11(3): 209–213.
- [11] 董绍俊, 李振祥, 唐功本, 赵喜鸾, 崔秀珍, 阎学伟. 一种还原铕的新方法[J]. 化学通报, 1980(5): 29–32.
- DONG Shao-jun, LI Zhen-xiang, TANG Gong-ben, ZHAO Xi-luan, CUI Xiu-zhen, YAN Xue-wei. A new process of reducing europium[J]. Chemistry Online, 1980(5): 29–32.
- [12] 王秀艳, 刘建刚. 电解还原碱度法提铕[J]. 稀土, 2001, 22(6): 73–75.
- WANG Xiu-yan, LIU Jian-gang. Study on electro-reduction europium[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(6): 73–75.
- [13] 吴鹏超, 张 馨. 稀土铕离子的氧化还原性研究[J]. 内蒙古石油化工, 2011(4): 21–22.
- WU Peng-chao, ZHANG Xin. Study on the oxidation-reduction of rare earth europium ion[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011(4): 21–22.
- [14] 金林培, 吴仲达. 铕(II)的电解制备和电极过程的研究[J]. 北京师范大学学报, 1981(3): 53–59.
- JIN Lin-pei, WU Zhong-da. Study of electrolysis preparation and electrode process on europium(II)[J]. Journal of Beijing Normal University, 1981(3): 53–59.
- [15] 邵德荣, 凌小平, 马栩泉. 铕的电化学还原动力学研究(II)[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(4): 301–306.
- TAI De-rong, LING Xiao-ping, MA Xu-quan. Study of electrochemistry reduction dynamics (II)[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1993, 11(4): 301–306.
- [16] 刘志强, 邱显扬, 朱 薇, 郭秋松. 一种电解还原铕的方法: 中国, ZL201210561672.0[P]. 2015–07–01.
- LIU Zhi-qiang, QIU Xian-yang, ZHU Wei, GUO Qiu-song. A process of electrolysis reducing europium: China, ZL201210561672.0[P]. 2015–07–01.

Electrochemical reduction of Eu^{3+} using ion-exchange membrane

ZHU Wei, LIU Zhi-qiang, LI Wei, ZHANG Kui-fang

(Guangdong Province Research Institute of Rare Metals,

Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Electrolysis of Eu^{3+} solution using ion-exchange membrane was studied to achieve the reduction of Eu^{3+} . Effects of electrode type (anode and cathode), electrolyte composition (anode and cathode electrolyte), acidity and electrolytic process parameters on reduction of Eu^{3+} were investigated. The favored conditions were determined. The result shows that ruthenium based multi-component mixture coated titanium anode, Ti cathode, calcium chloride solution containing 1 mol/L hydrochloric acid anolyte, rich europium compound catholyte, current density of 500 A/m^2 , electrolysis time of 7.5 h. The best result of Eu^{3+} reduction rate could be as high as 95.5% and the current efficiency is more than 80% in this work, below the premise of stable cell voltage and no loss of europium. Moreover, reduction rate of Eu^{3+} is more than 94% in continuous industrial operation.

Key words: rare earth; ion-exchange membrane electrolysis; reduction; europium

Foundation item: Project(2012CBA01200) supported by the National Basic Research Development Program of China; Projects(2015B010105010, 2016B070701022) supported by Guangdong Science and Technology Plan, China

Received date: 2016-02-20; **Accepted date:** 2016-06-30

Corresponding author: LIU Zhi-qiang; Tel: +86-20-37238410; E-mail: lzqgd168@126.com

(编辑 王 超)