

文章编号: 1004-0609(2004)11-1963-06

变电流电解氧化混合硫酸稀土溶液中的 Ce(III) ^①

魏琦峰¹, 张启修²

(1. 内蒙古科技大学 材料工程学院, 包头 014030; 2. 中南大学 冶金分离科学与工程研究所, 长沙 410083)

摘要: 利用阴阳离子交换膜变电流电解方法, 研究了改变电流密度条件下将混合硫酸稀土溶液中 Ce(III) 电解氧化为 Ce(VI) 时, 电流密度和电解时间对阳极电流效率和 Ce(III) 氧化率的影响。结果表明: 阴离子交换膜体系中, 在相同电解电量条件下, 电流效率和氧化率随平均电流密度升高而降低; 当电流效率达到 80% 时, 电流密度和铈离子浓度有线性关系; 平均电流密度为 325 A/m^2 的电流密度组合有较高的电流效率和氧化率; 电解时间相同时, 每一个电流密度电解时间越短, 越有利于提高电流效率, 电解后期适当延长低电流密度电解时间可以使 Ce(III) 的氧化率达到 99%; 在阳离子交换膜电解体系中, 电流效率达到 80% 时, 电流密度和 Ce^{3+} 离子浓度无线性关系。

关键词: 电解; 氧化; 铈; 离子交换膜

中图分类号:

文献标识码: A

Electro-oxidation of Ce(III) in mixed rare earths sulfate solution by changing current density

WEI Qifeng¹, ZHANG Qixiu²

(1. College of Material Engineering,

Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014030, China;

2. Institute of Metallurgy Separation Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract The effect of current density and electrolysis time on anode current efficiency and oxidation rate for electro-oxidizing Ce(III) in sulfuric acid with changing current density was studied in the system of anion and cation exchange membrane. The results indicate that the current efficiency and oxidation rate decrease with the increase of average current density under the same electrolysis coulomb in the system of anion exchange membrane. The current density has the linearity relationship with the concentration of Ce(III) . There are high current density and high oxidation rate under average current density combination of $325 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, meanwhile oxidation velocity is more rapid. The more shorter electrolysis time for every current density, the more higher current efficiency and oxidation rate. The oxidation rate and current efficiency could reach up to 99% and 80% above respectively under the appropriate long electrolysis time of low current density. The current density does not have the linearity relationship with the concentration of Ce(III) in the system of cation exchange membrane electrolysis.

Key words: electrolysis; oxidation; cerium; ion exchange membrane

在酸性硝酸稀土或硫酸稀土溶液中将 Ce(III) 电解氧化为 Ce(VI) , 是目前国际上最常用的廉价

① 基金项目: 校企合作项目

收稿日期: 2004-04-26; 修订日期: 2004-08-30

作者简介: 魏琦峰(1963-), 男, 高级工程师, 博士

通讯作者: 魏琦峰, 博士; 电话: 13500622019; E-mail: weiqifeng163@163.com

氧化 Ce(III) 的方法之一。制得的溶液中不会引入外来的金属杂质, 氧化过程中不使用化学试剂, 氧化 Ce(III) 的生产成本低。国际上主要在硝酸稀土溶液中电解氧化铈(III), 而中国目前主要以冶炼独居石—氟碳铈镧混合型稀土精矿为主, 分离单一稀土在硫酸体系中进行, 实现硫酸稀土中铈(III)的电解氧化—萃取法生产二氧化铈是经济而简单的流程。与硝酸体系电解氧化铈相比, 硫酸介质中电解氧化铈(III)遇到的主要问题是阳极液中铈(III)浓度低。这是硫酸稀土溶解度较低造成的。恒电流电解氧化时, 随电解进行, 铈(III)浓度迅速下降, 电流效率随之降低, 槽电压升高。恒电流电解氧化铈时, 铈(III)的氧化率一般在 90% 以下, 阳极电流效率为 60% 到 70%, 槽电压为 5 V 左右^[1-11]。为提高电流效率和 Ce(III) 的氧化率并降低槽电压, 变电流电解不失为一种行之有效的方法。与恒电流电解相比较, 变电流电解依据电解液中 Ce(III) 浓度的变化而改变电流密度, 达到保证电流效率的同时, 提高氧化率和降低槽电压。本文采用这一方法, 寻找可使铈的氧化率达到 98% 以上、电流效率高于 80%、并有较低槽电压的电流密度变化依据。

1 实验

1.1 实验材料

阳极液由高温硫酸焙烧矿的浸出液调配, 阴极液由分析纯硫酸配制; 阳极液中酸度为 1.000 mol/L, 稀土浓度为 0.179 7 mol/L, Ce(III) 浓度为 0.088 12 mol/L; 阴极液酸度为 1.000 mol/L。

1.2 试剂

硫酸、硫酸亚铁铵和磷酸等均为分析纯。

1.3 仪器及设备

WYK-3020 稳压稳流电源, 阳极为铅合金, 阴极为铜板, 通电面积均为 100 mm × 115 mm; 电解槽自制, 电极距离为 2 mm。在电路上串联一标准电阻, 电压 75 mV, 电流 10 A。

用 TD-9028 万用表测定电解槽槽电压和标准阻的电压降, 求出通过电解槽的电流。

1.4 分析方法

稀土浓度用 EDTA 络合滴定法, Ce(VI) 浓度用硫酸亚铁铵还原滴定法, 酸度用氢氧化钠中和滴定法。

1.5 实验操作

取一定体积、组成相同的阳极液及阴极液进行间歇再循环式的变电流电解。每隔一定时间测量电解槽槽压, 取样分析 Ce(VI) 浓度, 计算不同电解条件下阳极电流效率及铈氧化率。

2 结果与讨论

2.1 阴离子膜体系变电流氧化铈的研究

2.1.1 不同电流密度的电极过程控制步骤

电极过程由单元步骤串联组成, 电极反应速度由其中“最缓慢步骤”控制。恒电流电解的电化学反应器, 其动力学特征与电流密度密切相关。根据电流密度和铈(III)浓度, 控制传质的步骤可分为电流控制和扩散控制。图 1 所示为不同电流密度下, 铈(III)浓度随电解时间的变化。从图中可以得到: 在电流密度为 100 A/m² 时, 铈(III)浓度随电解时间延长以基本相同的速度下降。当电流密度大于 200 A/m² 时, 铈(III)浓度下降速度随电解时间延长而减缓, 并随电流密度增大, 这种趋势增强。特别当电流密度为 500 A/m² 和 600 A/m² 时, 铈(III)浓度的下降速度已基本相同。这一结果表明在铈(III)离子浓度较低时, 析出氧气量增加。这是由于阳极液中铈(III)电荷高, 且扩散传质方向与电迁移方向相反, 使铈(III)扩散到电极表面更加困难, 铈(III)扩散到电极表面的过程成为电解氧化过程的速度控制步骤。当硫酸介质中铈(III)浓度和酸度确定后, 要达到某一电流效率, 铈离子浓度必须大于某浓度, 低于该浓度, 电流效率将难以达到要求。

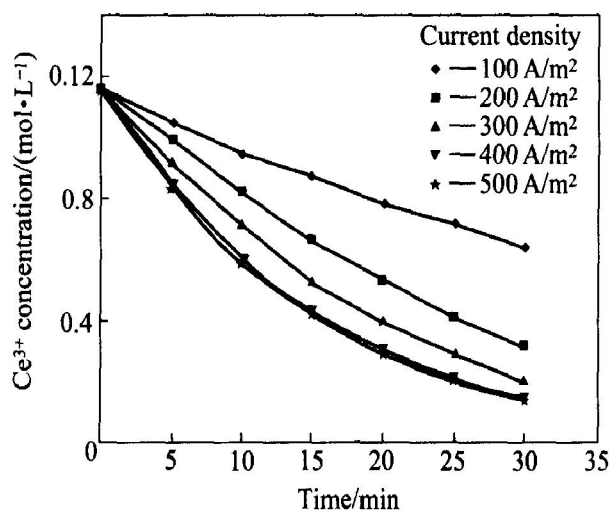


图 1 不同电流密度的 Ce^{3+} 浓度随时间的变化

Fig. 1 Relationship between time and Ce^{3+} concentration at different current density

2.1.2 电流效率为 80% 时电流密度与铈浓度关系

根据硫酸稀土溶液中铈(III) 浓度范围和实验 2.1.1 的结果, 以及电流密度分别为 600、500、400、300、200、100 A/m² 的电流效率与铈(III) 浓度的关系曲线, 计算电流效率为 80%, 铈(III) 浓度的最小值, 结果见图 2。图中显示电流密度和铈(III) 浓度有线性关系。电流效率为 80% 时, 随铈(III) 浓度增加, 允许通过的最高电流密度增大。当铈(III) 浓度 0.0146 0 mol/L, 允许通过的最高电流密度为 100 A/m²; 当铈(III) 浓度为 0.087 8 mol/L, 允许通过最高电流密度为 600 A/m²。

由于液相传质是控制步骤, 且硫酸稀土浓度较低, 对扩散层厚度和扩散系数影响较小, 在电解氧化过程中可以将其视为常数, 因此, 电流密度与铈(III) 浓度满足 Fick 第一定律, 即 $I \times 80\% = F D c^0 / A \delta_{\text{eff}}$, 式中 F 为法拉第常数, D 与 c^0 分别为铈(III) 的扩散系数与浓度, A 为电极面积, δ_{eff} 为扩散层厚度。这一定量关系可以指导变电流电解氧化铈时, 选择不同 Ce³⁺ 浓度的电解电流密度。

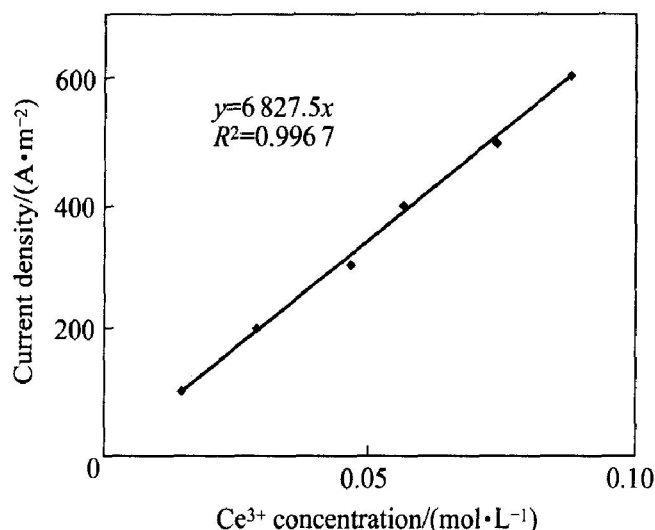


图 2 电流效率为 80% 时电流密度与 Ce³⁺ 的关系

Fig. 2 Relationship between current density and Ce³⁺ concentration for 80% current efficiency

2.1.3 相同电解电量、不同平均电流密度对平均电流效率、氧化率和平均槽电压的影响

电解氧化一定体积阳极液中的 Ce(III) 所需的理论电量为 Q , 在保持电流效率为 80% 时所需的通电量为 $Q/0.8$ 。在该电量条件下, 有必要寻找既有高电流效率又有高氧化率的电流密度组合, 并考察不同平均电流密度对电流效率、氧化率和槽电压的影响。由于 $Q = IA \cdot t$, 因此, 在改变电流密度时, 电解时间也随之改变。当平均电流密度降低

时, 电解时间相应延长。

对一定体积阳极液, 在通电量为 1 017 271 C 时, 电流效率越高, 铈的氧化率越高, 如图 3 所示。平均电流密度升高, 氧化率和电流效率同时下降。当平均电流密度低于 275 A/m² 时, 继续降低平均电流密度无助于提高氧化率和电流效率。电流密度超过此值时, 电流效率和氧化率下降。在继续提高电流密度到 300 A/m² 左右, 电流效率可达 80%。

图 4 所示为上述条件下平均槽电压随平均电流密度的变化。从图中可看出: 平均槽电压随平均电流密度增大呈上升趋势。虽然总电量不变, 槽电压

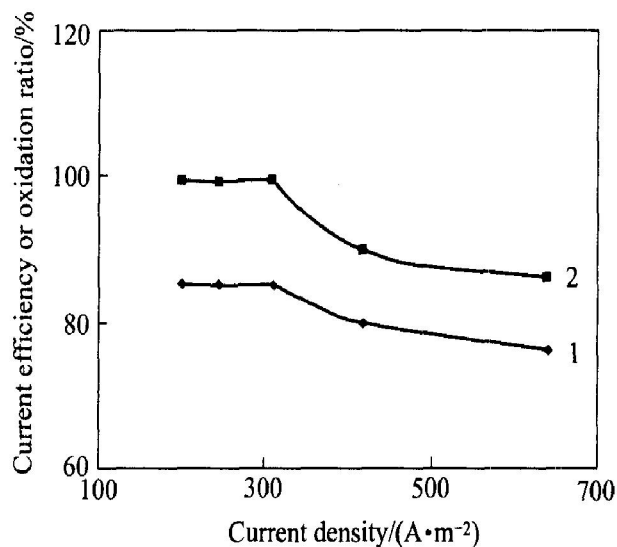


图 3 平均电流密度对电流效率和氧化率的影响

Fig. 3 Effect of mean current density on current efficiency and oxidation rate

1—Relationship of current efficiency and mean current density; 2—Oxidation rate and mean current density for different current density combination

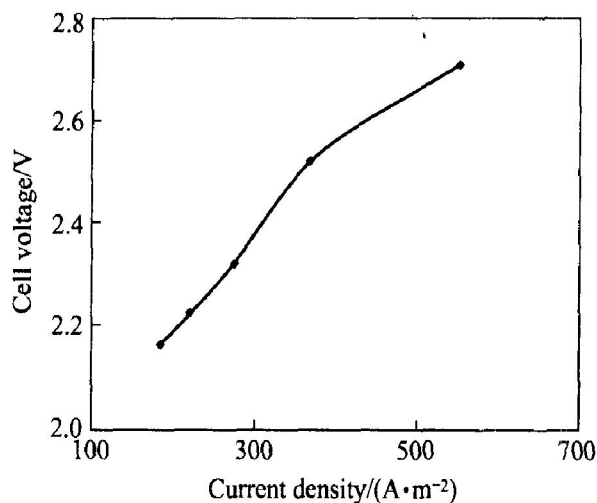


图 4 平均电流密度对平均槽电压的影响

Fig. 4 Effect of mean current density on mean cell voltage

却由 2.16 V 上升到 2.71 V。平均电流密度低于 275 A/m² 虽不能继续提高电流效率和氧化率,但可以继续降低槽电压,单位产品的能量消耗随之下降低,同时也降低了生产效率。

2.1.4 不同电流密度组合条件下的铈氧化率、平均电流效率和槽电压

电解时间控制在 20 min 时,改变通电量,不同电流密度组合的铈氧化率和电流效率相差较大,如表 1 所列。与平均电流密度为 325 A/m² 相比,400 A/m² 的氧化率与之相近,而电流效率降低了 24.96%。平均电流密度降低到 300 A/m²,氧化率降低 5.75%,电流效率提高 1.61%。平均电流密度都为 275 A/m²,且通电量相同时,降低最高电流密度可以同时提高电流效率和氧化率。由此可见增加通电量不仅没有提高氧化率,反而使电流效率下降。平均电流密度提高时,阳极超电势增大,析出氧气量增多,电流效率相应降低。该实验条件下,平均电流密度为 325 A/m² 的电流密度组合以使氧化率达到 99.43%,电流效率达到 80.89%。与其它组合相比是较理想的一组,与 2.1.3 的得到的结果一致。

表 1 不同电流密度组合对铈氧化率和电流效率影响

Table 1 Effect of different current density combination on oxidation rate and current efficiency of cerium

Oxidation rate/ %	Current density combination/ (A·m ⁻²)				Mean current density / (A·m ⁻²)	Mean current efficiency / %
98.85	600	500	300	200	400	54.32
89.66	600	300	100	100	275	85.35
93.68	600	300	200	100	300	80.89
91.95	500	300	200	100	275	88.63
99.43	600	400	200	100	325	80.98

Electrolysis 5 min for every current density.

由 2.1.3 可知,槽电压随平均电流密度提高而升高,表 2 是上述条件下每一个电流密度电解 5 min 时的起始和终了槽电压。除个别情况,电解槽在每一个电流密度下的起始与终了槽电压都随电流密度的下降而降低。平均电流密度相同时,如 275 A/m² 的两组,降低起始时电流密度,可以提高氧化率和电流效率并降低起始和终了槽电压。

2.1.5 不同电流密度组合条件下改变电解时间对铈氧化率和平均电流效率的影响

表 3 列出通电量相近、电解时间和电流密度组

表 2 不同电流密度组合时的槽电压变化

Table 2 Relationship between different current density combination and cell voltage

Current density combination/ (A·m ⁻²)		600	500	300	200
Cell Voltage/ V	Initial	2.47	2.69	2.20	2.58
	Final	2.81	2.88	2.88	2.70
Current density combination/ (A·m ⁻²)		600	300	100	100
Cell Voltage/ V	Initial	2.48	2.21	2.02	2.21
	Final	2.85	2.53	2.21	2.30
Current density combination/ (A·m ⁻²)		600	300	200	100
Cell Voltage/ V	Initial	2.43	2.39	2.31	2.08
	Final	2.88	2.55	2.55	2.27
Current density combination/ (A·m ⁻²)		500	300	200	100
Cell Voltage/ V	Initial	2.43	2.34	2.29	2.11
	Final	2.71	2.51	2.46	2.24
Current density combination/ (A·m ⁻²)		600	400	200	100
Cell Voltage/ V	Initial	2.49	2.52	2.32	2.12
	Final	2.94	2.79	2.57	2.38

表 3 不同电流密度电解时间对电流效率(E_c)和氧化率(R_o)的影响

Table 3 Effect of electrolysis time on current density and oxidation rate under different current density

Electrolysis time/ min						E_c / %	R_o / %
600	500	400	300	200	100		
0	0	20	0	0	0	59.00	91.38
0	20	0	0	0	0	52.58	81.82
3	3	3	3	3	6	76.10	99.50
3	3	0	0	3	14	91.15	85.63
0	5	0	5	10	5	83.26	99.50
5	0	5	0	5	5	79.28	99.43

合不同时电流效率和氧化率的变化情况。恒电流电解时,电流效率和氧化率随电流密度提高而下降。变电流电解的电流效率和氧化率都高于恒电流电解的值。同时发现,电流密度梯度较小时,由于铈浓度的限制电流效率下降较快。电解时间相同时,每一个电流密度电解时间越短,越有利于提高电流效率,但因为输入电量不够,铈的氧化率降低。电解后期适当加长低电流密度电解时间可以使氧化率达

到 99% 以上, 电流效率为 80% 左右。从实验结果看, 电流密度为 600、500、200 和 100 A/m², 电解时间为 3、3、3 和 14 min 是最佳组合。电解时也发现同 2.1.2 一致的现象: 高电流效率和氧化率的电流密度组合有较低槽电压。

2.2 阳离子膜体系变电流氧化时的研究

2.2.1 电流效率为 80% 时, 不同电流密度的铈(III) 浓度

与阴离子膜体系比较, 阳离子交换膜在电流密度为 80% 时, 不同电流密度与 Ce(III) 浓度不再是线性关系。随电流密度增加, 最低 Ce(III) 浓度增加速度较快, 如图 5 所示。电流密度为 100 A/m² 时, 最低 Ce(III) 为 0.041 40 mol/L; 电流密度为 600 A/m² 时, 最低 Ce(III) 为 0.114 4 mol/L。由于浓差极化和电迁移方向相反^[8], 又无大量惰性电解质时, 当电流密度为 100 A/m², Ce(III) 浓度为 0.041 40 mol/L 时, 本体溶液中 Ce(III) 离子到达电极附近的量减小。虽然阴离子膜体系也存在这一现象, 但因为透过膜的离子是 SO₄²⁻, 使电流密度为 100 A/m² 时 Ce(III) 的最低浓度降低到 0.014 60 mol/L, 但电流效率仍然可以达到 80%。因此对 Ce(III) 浓度较低的电解液, 使用阴离子交换膜体系有利于提高电流效率。

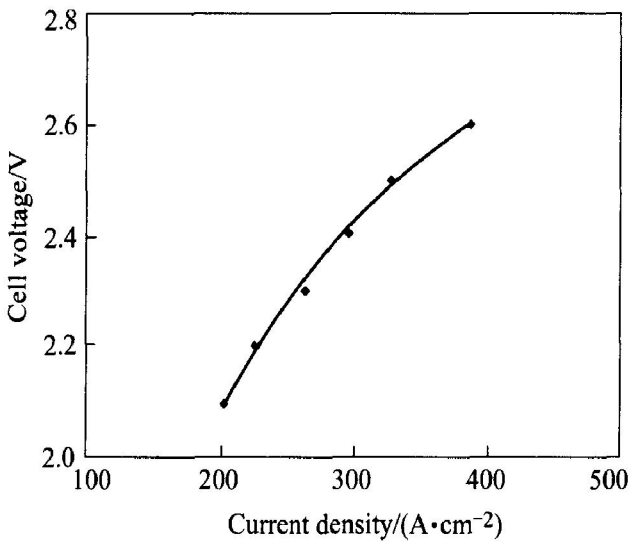


图 5 电流效率为 80% 时
不同电流密度的 Ce³⁺ 浓度

Fig. 5 Ce³⁺ concentration under different
current density and 80% current efficiency

2.2.2 通电量相同时, 不同电流密度组合对平均
电流效率和氧化率的影响

根据 2.2.1 的实验结果, 使用浓度如实验 2.1.3

的阳极液, 当保证电流效率为 80% 时, 阳离子交换膜体系不能选择 600 A/m² 的电流密度。因此最高电流密度为 600 A/m² 的组合, 其电流密度和氧化率将低于另一组合, 如表 4 所示。

表 4 通电量相同时不同电流组合的
电流效率(E_c) 和氧化率(R_o)

Table 4 Current efficiency and
oxidation rate of different current density
combination under same coulomb

Electrolysis time/ min						E _c / %	R _o / %
600	500	400	300	200	100		
5	0	5	0	5	10	81.98	96.55
0	5	5	5	5	5	86.88	98.98

Current efficiency and oxidation rate were average results of three experiments.

3 结论

- 1) 变电流电解的电流效率和氧化率都高于恒电流电解, 而槽电压低于恒电流电解。
- 2) 阴离子交换膜体系中, 当氧化率达到 80% 时, 电流密度和铈离子浓度有线性关系。电流密度为 100 和 600 A/m² 时, 相对应的最低 Ce³⁺ 浓度分别为 0.01460 和 0.0878 mol/L。
- 3) 阴离子交换膜体系中, 在相同电解电量条件下, 电流效率和氧化率随平均电流密度升高而降低。平均电流密度为 325 A/m² 的组合有较高的电流效率和氧化率, 且氧化速度最快。
- 4) 阴离子交换膜体系中, 控制电解时间相同, 增加通电量并不一定使氧化率提高, 反而使电流效率下降。平均电流密度为 325 A/m² 的电流密度组合可以使氧化率达到 99.43%, 电流效率达到 80.89%。
- 5) 阴离子交换膜体系中, 电解时间相同时, 每一个电流密度电解时间越短, 越有利于提高电流效率, 电解后期适当延长低电流密度电解时间可以使氧化率达到 99% 以上, 电流效率在 80% 左右。
- 6) 阳离子交换膜体系中, 氧化率达到 80% 时, 电流密度和 Ce³⁺ 离子浓度无线性关系。电流密度为 100 和 600 A/m² 时, 相对应的最低铈浓度分别为 0.041 40 和 0.114 4 mol/L。
- 7) 阳离子交换膜体系不利于低铈浓度的电解氧化, 与阴离子膜体系相比, 氧化率和电流效率都低一些。

REFERENCES

- [1] Horbez D. Procédé d'oxydation électrochimique du cérium $3+$ en cérium $4+$, en émulsion [P]. EP0332512, 1989.
- [2] Kreysa G, Medin H. Indirect electrosynthesis of *p*-methoxybenzaldehyde [J]. Appl Electrochem, 1986, 16: 757.
- [3] Tzedakis T, Savall A. Electrochemical regeneration of Ce (IV) for oxidation of *p*-methoxytoluene [J]. Appl Electrochem, 1997, 27: 589 - 597.
- [4] Martin M. Alain Rollat Electrolytic Separation of Cerium/rare Earth Values [P]. USA 4676957, 1987.
- [5] 刘建刚, 宋洪芳, 王文联. 硫酸介质中铈的电解氧化研究 [J]. 稀土, 1993, 14(4): 24 - 30.
LIU Jian-gang, SONG Hong-fang, WANG Wen-lian. Electrolysis oxidation of cerium in H_2SO_4 [J]. Rare Earth, 1993, 14(4): 24 - 30.
- [6] Dalrymple I M, Millington J P. An indirect electrochemical process for the production of naphthaquinone [J]. Appl Electrochem, 1986, 16: 885.
- [7] Horbez D, Storck A. Coupling between electrolysis and liquid-liquid extraction in an undivided electrochemical reactor: applied to the oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} in an emulsion (I) —Experimental [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21: 915 - 921.
- [8] Horbez D, Storck A. Coupling between electrolysis and liquid-liquid extraction in an undivided electrochemical reactor: applied to the oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} in an emulsion (II) —Cell modelling [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21: 922 - 928.
- [9] Pletcher D, Valdes E M. Studies of the Ce(III) / Ce(IV) couple in multiphase system containing a phase transfer reagent (II) —Indirect oxidations and the electrolytic preparation of ceric nitrate [J]. Electrochimical Acta, 1988, 33(4): 509 - 513.
- [10] Kuhn A T, Randle T H. Effect of thickness on the rates of some redox reactions on a platinum electrode [J]. Chem Soc, Faraday Trans 1, 1985, 81: 403 - 419.
- [11] Randle T H, Kuhn A T. Kinetics and mechanism of the cerium(IV) / cerium(III) redox reaction on a platinum electrode [J]. J Chem Soc, Faraday Trans 1, 1983, 79: 1741 - 1756.

(编辑 彭超群)