

研究快报

铬酸酐电合成过程中工作电压的变化

李成未^{1,2}, 余志辉², 齐 涛¹, 王福安², 张 懿¹

(¹ 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; ² 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

关键词: 铬酸酐; 电化学合成; 工作电压; 模型

中图分类号: TQ 243

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 01-0071-03

Change of operating voltages in electrosynthesis process of chromic anhydride

LI Chengwei^{1,2}, YU Zhihui², QI Tao¹, WANG Fu'an², ZHANG Yi¹

(¹ Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

² College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: A new green technology of producing chromic anhydride with an electrochemical synthesis method was studied to solve the pollution problems in the traditional production process of chromic anhydride. A self-made electrosynthesis reactor of pure titanium and stainless steel, with a multiple-unit metal oxides combination anode, a cathode of stainless steel, and a reinforced combination cation exchange membrane with perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic polymers was used to carry out, the direct electrochemical synthesis experiment of chromic anhydride from sodium dichromate. From the experimental results and the principle of electrochemical reaction, it was found that the process of electrochemical synthesis reaction of chromic anhydride might be quantitatively followed by the variation of operating voltage measured macroscopically with reaction time. Operating voltages were experimentally measured at the different initial sodium dichromate concentrations of the anolyte in the electrosynthesis process of chromic anhydride, and the variation of operating voltage with reaction time was discussed. The mathematical model of the variation of operating voltages with reaction time and the rate of change equations of operating voltage were established. The model characterizes the change of operating voltages in the electrosynthesis process of chromic anhydride, and provided the foundations for the further study and process monitoring of the electrochemical synthesis of chromic anhydride.

Key words: chromic anhydride; electrochemical synthesis; operating voltage; model

引 言

铬酸酐主要用于电镀、作氧化剂、水溶性木材

防腐剂、制铬盐、着色玻璃等, 是一种重要的化工产品, 近年发展相当迅速^[1]. 其传统生产工艺中的 Na₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 间歇熔融法、外热连续法、自热

2005-07-25 收到初稿, 2005-09-26 收到修改稿.

联系人: 王福安. 第一作者: 李成未 (1966—), 男, 博士研究生, 高级工程师.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50234040); 国家高技术研究发展计划项目 (2005AA647010).

Received date: 2005-07-25.

Corresponding author: Prof. WANG Fu'an. E-mail: fuanwang@371.net

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50234040), and the National High Technology Development Program of China (2005AA647010).

连续法、湿法等技术^[2]，都不可避免地存在 NaHSO₄ 污染产品、铬流失、污染环境等问题。发展前景看好的是有绿色技术之称的电合成法^[3, 4]，正在竞相研发中^[5]，其基础研究亟待进行。本文从工程角度研究了铬酸酐电合成过程中工作电压的变化规律。

1 实 验

1.1 原料与仪器

Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O，分析纯，质量分数 ≥ 99.5%。NaOH，分析纯，质量分数 ≥ 96%。501 型超级恒温器。HY1791-5S 型直流稳定电源。实验用水为去离子二次蒸馏水，电导率 ≤ 0.5 μS · cm⁻¹。

1.2 装置与实验

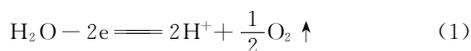
实验在自制钛/不锈钢两室电合成反应器中进行，二室内各装电动搅拌器，密封盖上各有出气口，且各装气液冷凝分离器。二室中间是固定的全氟磺酸/羧酸复合增强阳离子交换膜，膜两边分置多层金属氧化物复合阳极和不锈钢阴极，二极间距小于 1 mm。反应器置于超级恒温器中，控温精度 ± 0.1 K。

实验开始时，在阳极室加入给定浓度的 Na₂Cr₂O₇ 水溶液，阴极室加入质量分数为 25% 的 NaOH 水溶液，装上盖，开动搅拌，用超级恒温器的循环水升温并控制温度，待温度稳定到 80℃ 后，开始恒电流反应，同时计时，工作电压用精密电位差计测量，精度为 ± 0.01 V。

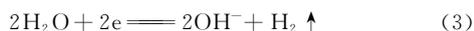
2 结果与讨论

铬酸酐电合成反应是在电的作用下，阳极液中的 Na⁺ 以水合离子的形式通过离子膜转移至阴极室，进行如下电化学反应：

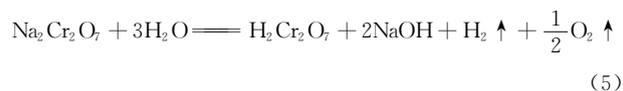
阳极反应



阴极反应



总反应



根据电化学反应原理，工作电压既取决于电化学反应的热力学和动力学，还取决于电解质溶液的性质、组成、浓度、黏度和电导率，又与过程的质量、流量、热量、电量传递作用有关，还与电合成过程的电流效率直接相关^[6]。对本文研究的间歇式反应器，在电合成反应装置、电极、阳离子交换膜、反应体系给定的情况下，工作电压随反应时间的变化将取决于电化学反应进程。图 1 所示为 80℃，初始 Na₂Cr₂O₇ 浓度为 2.9836 mol · L⁻¹ 时，铬酸酐电合成过程中阳极液酸度 [H⁺]、工作电压 *E* 随反应时间 *t* 变化的实验数据。可以看出反应初期工作电压上升缓慢，这与阳极液酸度增加缓慢是相对应的。随反应的进行，从式 (1) ~ 式 (4) 看出，水逐渐分解成 H₂ 和 O₂ 析出，水合 Na⁺ 通过膜逐渐转移至阴极室，阳极液浓度、酸度逐渐增加，工作电压相应上升。反应后期，实验看到阳极液变得很浓，黏度很大，酸度大约增加到反应初期的 2.5 倍，如此高的酸度也有可能引起膜的结构性能变化^[7]，这些都是造成工作电压迅速上升的内在电化学反应原因。因此可用宏观测得的工作电压随反应时间的变化来定量表征铬酸酐电合成反应进程。为此，按上述实验方法测得铬酸酐电合成过程中的工作电压，不同初始 Na₂Cr₂O₇ 浓度时的工作电压与反应时间之间有相类似的变化关系，部分结果见图 1。

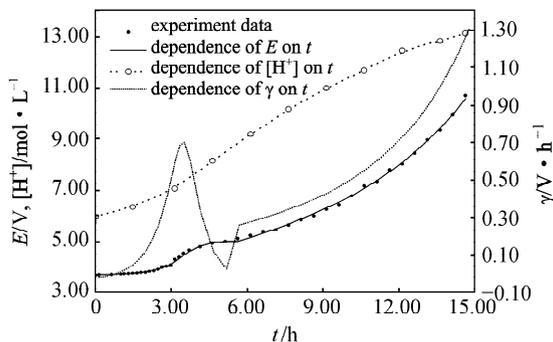


Fig. 1 Dependence of anolyte acidities [H⁺], operating voltages *E* and its change rates γ on reaction time *t* (initial Na₂Cr₂O₇ concentration of the anolyte is 2.9836 mol · L⁻¹ in the electrosynthesis process of chromic anhydride)

由图 1 看出，反应初期工作电压上升缓慢，此后迅速上升至 4.5 V 左右，然后进入缓慢上升期，反应后期迅速上升。这说明在铬酸酐电合成反应过

Table 1 Parameters α, β, a, b of Eqs. (6) and (7), standard deviation (SD) and average relative deviation (ARD) between calculated values and experimental data of operating voltages at different initial $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ concentrations (C_0) of anolyte

$C_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\alpha \times 10^3$	β	$-a$	b	$\text{SD} \times 10^2/\text{V}$	ARD/%
2.6570	6.8343	0.7042	0.6981	0.0592	8.2	0.78
2.7349	1.1098	1.0846	0.4411	0.0641	8.4	0.77
2.9409	8.8885	0.3478	1.6866	0.0579	4.6	0.54
2.9836	11.329	0.3082	1.2814	0.0440	5.3	0.68

程中，反应初期存在一个活化诱导期，活化诱导期之后，进入正常的电合成反应阶段。以活化诱导期结束时的的工作电压 E_k 为界，整个反应过程中工作电压 E 随反应时间 t 的变化可用如下方程表征

$$(E - E_0)/[\alpha(E_k - E)] = e^{\beta E t} \quad (E < E_k) \quad (6)$$

$$(E - E_k - a)/E = bt \quad (E \geq E_k) \quad (7)$$

式中 E_0 、 E_k 、 E 分别为反应初始时刻、活化诱导期结束时刻和反应时间 t 时的工作电压。

式 (6)、式 (7) 中的参数 α 、 β 、 a 、 b ，可由实验数据按最小二乘法确定，结果见表 1。实验发现，活化诱导期结束时的的工作电压 E_k 与初始 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度 C_0 呈直线关系（复相关系数大于 0.999）

$$E_k = 1.8493 + 1.0571C_0 \quad (8)$$

有了 E_k 和式 (6)、式 (7) 的 α 、 β 、 a 、 b 值，就可计算不同反应时间下的工作电压，部分结果见图 1，计算值与实验值相比较的标准误差 SD 和平均相对误差 ARD 列入表 1 中，计算值与实验值相比较，128 个数据点的总 SD 和 ARD 分别为 0.064 V 和 0.68%。显然，所建方程较好地表征了铬酸酐电合成过程中工作电压的变化规律，也为铬酸酐电合成反应深入研究和过程监控提供了依据。

将式 (6)、式 (7) 对反应时间求导，可得铬酸酐电合成过程中工作电压变化速率方程，以计算不同反应时间下的工作电压变化速率，部分结果见图 1。可以看出反应初期工作电压变化速率很小，活化诱导后期骤升。此后，工作电压变化速率急剧降低到稍高于反应初期的工作电压变化速率，然

后，在一个相当长的反应时间内，缓慢上升，当反应接近终点时，工作电压变化速率明显升高。

References

- [1] Ding Yi (丁翼). Present status and prospect of chromate production in China. *Chemical Industry and Engineering Progress (China)* (化工进展), 2004, **23** (4): 345-348
- [2] Ding Yi (丁翼), Ji Zhu (纪柱). Production and Application of Chrome Compound (铬化合物生产与应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2003
- [3] Ma Chun'an (马淳安), Chu Youqun (褚有群), Tong Shaoping (童少平), Mao Xinbiao (毛信表), Li Meichao (李美超), Zhu Yinghong (朱英红). Green electrochemical synthesis of P-aminophenol and industrialization. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (12): 1971-1975
- [4] Wang Liucheng (王留成), Wang Fu'an (王福安), Zhao Jianhong (赵建宏), Song Chengying (宋成盈), Xu Haisheng (徐海升). Permeation of 3-methylpyridine in H_2SO_4 aqueous solution through Nafion membrane. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (2): 246-248
- [5] Ahmed M I, Holsen T M, Selman J R. Electrochemical chromic acid generation process with fuel-cell electrode assistance. Part I: Removal of contaminants. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, **31** (12): 1381-1387
- [6] Zhao Jianhong (赵建宏), Xu Haisheng (徐海升), Wang Liucheng (王留成), Song Chengying (宋成盈), Wang Fu'an (王福安). Fouling and cleaning of Nafion membrane in direct electrochemical synthesis process of P-aminophenol. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (7): 1327-1331
- [7] Cheng Dianbin (程殿彬). Production Technique of Manufacturing Alkali by Ion-exchange Membrane (离子膜法制碱生产技术). Beijing: Chemical Industry Press, 1998