



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119833685 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 15

(21) 申请号 202411955650.1

(22) 申请日 2024.12.28

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20-10号

(72) 发明人 宋明明 陈彦博 陈嘉诺 孙爱坤

孟昭扬 高新亮

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

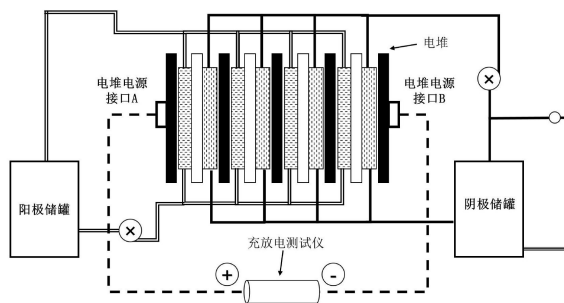
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种锰阳极电解液、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种锰阳极电解液、其制备方法及应用,所述锰阳极电解液包括二价锰离子、稳定剂和支持电解质;所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,所述稳定剂为磷酸、焦磷酸、偏磷酸、磷酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠和焦磷酸钠中的一种或多种。本发明锰阳极电解液通过添加稳定剂,解决了电解过程三价锰歧化沉淀的问题,实现了稳定的电解。本发明锰阳极电解液能用于铁铬液流电池的容量恢复,恢复过程平稳、无污染,且经济可行。本发明锰阳极电解液还能用于钒溶液的阴极还原,可以将钒还原到五价以下,解决了低浓度阳极五价钒无法还原的问题。本发明锰阳极电解液在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。



1. 一种锰阳极电解液,其特征在於,包括二价锰离子、稳定剂和支持电解质;所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,所述稳定剂为磷酸、焦磷酸、偏磷酸、磷酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠和焦磷酸钠中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述锰阳极电解液,其特征在於,所述二价锰离子来源为硫酸锰、磷酸锰、氧化锰、碳酸锰和金属锰中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述锰阳极电解液,其特征在於,所述二价锰离子浓度为 $0.2\text{M} \sim 3\text{M}$;
和/或,所述支持电解质以氢离子计量,浓度为 $0.1 \sim 3\text{M}$;
和/或,所述稳定剂浓度为 $0.1 \sim 1\text{M}$ 。

4. 一种权利要求1-3任意一项所述锰阳极电解液的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:将二价锰离子源、支持电解质和稳定剂混合得到锰阳极电解液。

5. 一种铁铬液流电池的容量恢复方法,其特征在於,包括以下步骤:

步骤1、采用权利要求1-3任意一项所述锰阳极电解液作为阳极溶液,铁铬电池电解液作为阴极溶液,构建电解槽;

步骤2、通电电解将铁铬电池电解液中的活性离子还原,将铁铬电池电解液恢复到初始容量,同时阳极液中的二价锰离子被氧化成为三价锰离子;

步骤3、在电解恢复结束后,向阳极溶液中加入还原剂,将三价锰离子还原到二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

6. 根据权利要求5所述铁铬液流电池的容量恢复方法,其特征在於,所述铁铬电池电解液为铁铬电池负极电解液或铁铬电池正极电解液;

和/或,所述铁铬电池电解液包括铁离子、铬离子和支持电解质;

和/或,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,其中以氢离子计量,浓度为 $0.1 \sim 3\text{M}$;

和/或,所述铁铬电池电解液中铁离子的浓度为 $0.5 \sim 2\text{M}$,铬离子的浓度为 $0.5 \sim 2\text{M}$ 。

7. 根据权利要求5所述铁铬液流电池的容量恢复方法,其特征在於,当铁铬液流电池失衡容量衰减到初始的70-90%时,开始恢复;

和/或,所述通电平均电流密度为 $10 \sim 300\text{mA}/\text{cm}^2$;

和/或,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酒石酸和维生素C中的一种或多种;

和/或,所述还原剂加入量为所需化学计量的1~1.5倍;

和/或,向阳极溶液中加入还原剂,反应温度 $40 \sim 65^\circ\text{C}$;反应时间1~24h。

8. 一种钒的阴极还原方法,其特征在於,包括以下步骤:

S1、采用权利要求1-3任意一项所述锰阳极电解液作为阳极溶液,含钒酸性溶液作为阴极溶液,构建电解槽;

S2、通电电解将含钒溶液中的钒离子还原,同时阳极液中的二价锰离子被氧化成为三价锰离子;

S3、在电解还原结束后,向阳极溶液中加入还原剂,将三价锰离子还原到二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

9. 根据权利要求8所述钒的阴极还原方法,其特征在於,所述含钒酸性溶液中钒浓度为 $0.1 \sim 3\text{M}$,氢离子浓度为 $0.1 \sim 2\text{M}$ 。

10. 根据权利要求8所述钒的阴极还原方法,其特征在于,所述通电平均电流密度为10~300mA/cm²;

和/或,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酒石酸和维生素C中的一种或多种;

和/或,所述还原剂加入量为所需化学计量的1~1.5倍;

和或,向阳极溶液中加入还原剂,反应温度40~65°C;反应时间1~24h。

一种锰阳极电解液、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锰阳极电解液,涉及一种锰阳极电解液、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 铁铬液流电池出现于上世纪80年代,由于铁、铬元素储量丰富,提取简单,成本低廉,产量巨大,其应用前景广阔,因此得到广泛的关注。

[0003] 但直到今天,铁铬液流电池也未能实现大规模应用,原因在于铬的活性低,且由于它在水溶液中的标准电极电势为-0.41V,远低于析氢电势,充电后的负极溶液析氢速率较高,因此采用铬为负极活性物质的液流电池衰减较快,表现为电解液中的离子价态持续升高,这导致电池中可发挥作用的活性离子浓度逐渐降低。快速衰减问题严重限制了铁铬液流电池的商业化应用。

[0004] 目前已经报道的铁铬液流电池的恢复方法包括,(1)采用含亚铁离子的溶液作为阳极,将铁铬电池中的正极或者负极作为阴极,通过电解的方法,将铁铬电池的电解液价态降低,达到恢复的目的,这样做,实质上是以新的亚铁离子来置换铁铬电池中的三价铁离子,进而实现电池的恢复。因此在产业化过程中不具备经济性。因为恢复过程会产生大量的三价铁溶液,无法在项目现场就地处理。(2)以钒电池电解液为阳极,将铁铬电池的电解液作为阴极,通过电解方法,将铁铬电解液价态降低,然后再向氧化后的钒电解液中加入还原剂将其还原恢复到初态。这种方法虽然可以实现铁铬电解液的恢复,而且可以持续的循环操作。但钒价格较高,而且在电解过程中,钒离子会持续透过电解槽的隔膜迁移进入铁铬电解液中,导致钒的损失,成本较高。可见已公开的铁铬液流电池的恢复方法,都存在的问题,无法满足其商业化应用的要求。

[0005] 全钒液流电池出现于上世纪九十年代,是目前商业化应用最好的液流电池。在钒电池的开发早期,普遍采用高纯钒产品,经过溶解还原将其制成电解液。随着钒电池商业化的进行,迫切需要对其进行降本增效,提高它在市场上的竞争力。使用萃取工艺,跨越高纯钒工艺,在钒的湿法提取过程,使用萃取工艺可以将钒从溶液中提取,与杂质分离,直接制取钒电解液,可以显著降低成本。对于低含量的钒原料,如石煤,钢渣,采用此工艺,既可以富集浓度,又可以极大的缩短生产流程,降低生产成本。

[0006] 不同的萃取剂分别可以萃取不同价态的钒离子,例如N235和N263可以萃取五价钒离子,P204可以萃取四价钒离子。其中五价钒离子在酸性溶液中具有强氧化性,会缓慢破坏萃取剂。而且五价钒的萃取为阴离子交换过程,其中萃取剂与五价钒、硫酸根等离子在一起极容易形成凝胶,难以分离,导致生产效率低下,成本较高。四价钒离子的萃取过程简单,操作过程稳定可靠。

[0007] 无论萃取五价钒还是四价钒离子,为了制备可用于钒电池的电解液,都需要进行钒离子的还原。使用化学还原,例如二氧化硫,可以将钒还原到四价,但二氧化硫有毒,环境危害大,同时二氧化硫的引入,会导致体系中硫酸根浓度增加,对于低硫电解液体系实用性低。

[0008] 使用析氧电极为阳极的电解法进行钒的阴极还原,需要使用贵金属作为析氧催化剂,但贵金属的稳定性差,且其日历寿命仅为2000h左右,生产效率低下,且成本极高。使用钒溶液作为阳极进行钒的阴极还原,则需要较高的阳极钒浓度,否则,在电解完成后的阳极恢复过程中,当加入化学试剂后,五价钒与化学试剂的反应不充分,化学试剂的残留量大,成本高昂,而如果钒浓度过大,则会逐渐向阴极迁移,导致无法稳定电解。

[0009] 另一方面,二价锰离子的氧化还原电势较高,氧化后形成三价锰离子在水溶液中不稳定,容易进一步发生歧化反应,形成二价锰和 MnO_2 沉淀,如果以二价锰离子水溶液为阳极,电解过程中发生歧化反应形成沉淀,会造成电堆堵塞、碳毡附着沉淀,引起电极极化,损害直至烧毁电堆,导致电解恢复无法完成。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于,针对上述问题,提出一种锰阳极电解液,通过添加稳定剂,解决了电解过程三价锰歧化沉淀的问题,实现了稳定的电解;所述锰阳极电解液能用于铁铬液流电池的容量恢复,恢复过程平稳、无污染,且经济可行;所述锰阳极电解液还能用于钒溶液的阴极还原,当电解还原结束后可以通过加入化学试剂将锰阳极电解液还原回到初始状态,阳极得到重复利用,解决了以低浓度钒为阳极时存在的五价钒难以还原、钒阳极液无法循环利用的问题;该方法在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[0011] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0012] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种锰阳极电解液,包括:二价锰离子、稳定剂和电解质;所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,所述稳定剂为磷酸、焦磷酸、偏磷酸、磷酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠和焦磷酸钠中的一种或多种。

[0013] 进一步地,所述二价锰离子(Mn^{2+})的来源为硫酸锰、碳酸锰、氧化锰、氢氧化锰、碳酸锰和金属锰中的一种或多种。

[0014] 进一步地,所述锰阳极电解液中二价锰离子浓度为 $0.2M \sim 3M$,优选为 $0.5 \sim 2M$;更优选为 $1 \sim 2M$ 。

[0015] 进一步地,所述锰阳极电解液中支持电解质以氢离子计量,浓度为 $0.1 \sim 3M$,优选为 $0.3 \sim 2M$ 。

[0016] 进一步地,所述锰阳极电解液中稳定剂浓度为 $0.1 \sim 1M$,优选为 $0.4 \sim 0.8M$ 。

[0017] 本发明的另一个目的还公开了一种锰阳极电解液的制备方法,包括以下步骤:将二价锰离子源、支持电解质和稳定剂混合得到锰阳极电解液。

[0018] 本发明的另一个目的还公开了一种锰阳极电解液在铁铬液流电池容量恢复领域或钒的阴极还原领域的应用。

[0019] 本发明的另一个目的还公开了一种铁铬液流电池的恢复方法(也称铁铬液流电池的阴极还原恢复方法),包括以下步骤:

[0020] 步骤1、采用所述二价锰离子溶液作为阳极溶液,铁铬电池电解液作为阴极溶液,构建电解槽;

[0021] 步骤2、通电电解将铁铬电池电解液中的活性离子(铁离子、铬离子)还原,将铁铬电池电解液恢复到初始容量,同时阳极液中的二价锰离子被氧化成为三价锰离子;

[0022] 所述阳极溶液中添加有稳定剂,稳定剂的添加使三价锰离子在阳极液中稳定存在,从而实现电解的稳定运行;

[0023] 步骤3、在电解恢复结束后,向阳极溶液中加入还原剂,将三价锰离子还原到二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

[0024] 进一步地,当铁铬液流电池失衡容量衰减到初始的70-90%时(优选为80%时),开始恢复,即将容量衰减的铁铬电池电解液作为阴极溶液。

[0025] 进一步地,所述铁铬电池电解液为铁铬电池负极电解液或铁铬电池正极电解液。

[0026] 进一步地,所述铁铬电池电解液包括铁离子、铬离子和支持电解质。

[0027] 进一步地,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,其中以氢离子计量,浓度为0.1~3M,优选为0.3~2M。

[0028] 进一步地,所述铁铬电池电解液中铁离子的浓度为0.5~2M,铬离子的浓度为0.5~2M。

[0029] 进一步地,所述通电平均电流密度为10~300mA/cm²,优选为50~200mA/cm²。

[0030] 进一步地,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酒石酸和维生素C中的一种或多种。

[0031] 进一步地,所述还原剂加入量为所需化学计量的1~1.5倍,优选为1.1~1.2倍。

[0032] 以果糖为例进行说明:

[0033] 以标准高锰酸钾溶液,在酸性溶液中滴定测果糖,测得其可提供的还原能力为0.1mol电子/g,恢复电池1Ah容量时,恢复后,阳极中锰离子被氧化的电量为1Ah,需要的恢复剂量计算方式:

[0034] $1\text{Ah}/26.8(\text{Ah}/\text{mol})/0.1(\text{mol}/\text{g})=0.373\text{g}$

[0035] 进一步地,向阳极溶液中加入还原剂,反应温度为40~65℃;反应时间为1~24h。优选反应温度为50-65℃,反应时间为6-20h。

[0036] 进一步地,所述的电解槽结构包括:阳极电极,隔膜,阴极电极、正负极所需的储罐和液体循环系统。

[0037] 进一步地,所述隔膜为阳离子交换膜或阴离子交换膜。

[0038] 进一步地,所述隔膜为多孔膜。

[0039] 本发明铁铬液流电池电解液的恢复方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0040] 1) 本发明铁铬液流电池的恢复方法,利用含有低价锰离子的溶液为阳极溶液,不使用含钒离子溶液为阳极溶液,价格低廉;

[0041] 2) 本发明铁铬液流电池电解液的恢复方法,通过加入稳定剂稳定三价锰离子,可以构建稳定的电解还原反应,实现恢复过程平稳运行;

[0042] 3) 本发明铁铬液流电池电解液的恢复方法,将还原剂与铁铬液流电池分离,避免还原剂污染铁铬液流电池电解液。本发明铁铬液流电池电解液的恢复方法在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[0043] 本发明的另一个目的还公开了一种钒的阴极还原方法(也称钒离子的阴极电化学还原方法),包括以下步骤:

- [0044] S1、采用所述锰阳极电解液作为阳极溶液,含钒酸性溶液作为阴极溶液,构建电解槽;
- [0045] S2、通电电解将含钒溶液中的钒离子还原,同时阳极液中的二价锰离子被氧化成为三价锰离子;
- [0046] S3、在电解还原结束后,向阳极溶液中加入还原剂,将三价锰离子还原到二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。
- [0047] 进一步地,所述含钒酸性溶液中钒浓度为0.1~3M,优选为0.5-2M,氢离子浓度为0.1~2M,优选为0.5-2M。
- [0048] 进一步地,所述含钒酸性溶液为石煤浸出液、钒钛磁铁矿的钒渣浸出液、钢渣浸出液、石油灰浸出液或提钒过程中的萃前液或反萃获得的反萃液,所述酸(浸出剂)为硫酸、盐酸和磷酸中的一种或多种。
- [0049] 进一步地,所述通电平均电流密度为10~300mA/cm²,优选为50~200mA/cm²。
- [0050] 进一步地,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酒石酸和维生素C中的一种或多种。
- [0051] 进一步地,所述还原剂加入量为所需化学计量的1~1.5倍,优选1.1~1.2倍。
- [0052] 进一步地,向阳极溶液中加入还原剂,反应温度为40~65℃;反应时间为1~24h。优选反应温度为50-65℃,反应时间为6-12h。
- [0053] 进一步地,所述的电解槽结构包括:阳极电极,隔膜,阴极电极、正负极所需的储罐和液体循环系统。
- [0054] 进一步地,所述隔膜为阳离子交换膜或阴离子交换膜。
- [0055] 进一步地,所述隔膜为多孔膜。
- [0056] 本发明钒的阴极还原方法,与现有技术相比较具有以下优点:
- [0057] 1)本发明的阴极还原方法,利用含有低价锰离子的溶液为阳极溶液,不使用含钒离子溶液为阳极溶液,价格低廉;
- [0058] 2)本发明的阴极还原方法,通过加入稳定剂稳定三价锰离子,可以构建稳定的电解还原反应,实现恢复过程平稳运行;
- [0059] 3)本发明的阴极还原方法,将还原剂与阴极溶液分离,避免还原剂污染待还原溶液,且可以使用还原剂将三价锰还原,使阳极液得以重复利用。
- [0060] 本发明的阴极还原方法在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

附图说明

- [0061] 图1为电解槽的结构示意图。
- [0062] 图2为钒溶液阴极还原的电压曲线。

具体实施方式

[0063] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0064] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现

的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0065] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0066] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0067] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0068] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0069] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-35℃。

[0070] 本说明书中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0071] 本发明采用的电解槽结构如图1所示,该电解槽结构与全钒液流电池结构相近,包括:阳极储罐、电池、阴极储罐、正极泵和循环管路、负极泵和循环管路。所述阳极储罐和阴极储罐分别用于储存阳极溶液和阴极溶液。所述电池为单电池或电堆,所述电池包括阳极电极、隔膜和阴极电极;所述隔膜位于电池壳体中,用来隔离阳极溶液和阴极溶液;阳极电极位于阳极溶液中,阴极电极位于阴极溶液。所述阳极储罐通过正极泵和循环管路与电池壳体中的阳极溶液连通,所述阴极储罐通过负极泵和循环管路与电池壳体中的阴极溶液连通。

[0072] 所述电解槽结构的工作流程如下:阳极储罐中的阳极溶液被正极泵压入电池壳体内设置有阳极电极的一侧,通电,阳极溶液被氧化,随后被氧化的阳极溶液回到阳极储罐中;同时,阴极储罐中的阴极溶液被负极泵压入电池壳体内设置有阴极电极的一侧,通电,阴极溶液被还原,随后被还原的阴极溶液回到阴极储罐。

[0073] 实施例1

[0074] 本实施例公开了一种铁铬液流电池的恢复方法,包括以下步骤:

[0075] 10Ah铁铬液流电池,容量衰减至8Ah时,在放电后进行电解恢复,电解恢复采用的电解槽结构如图1所示。

[0076] 步骤1、采用二价锰离子溶液作为阳极溶液,铁铬液流电池电解液作为阴极溶液,构建电解槽;

[0077] 所述二价锰离子溶液成分:

[0078] 硫酸锰1M,硫酸1.5M,磷酸0.5M;

[0079] 采用碳毡为电极、212膜为隔膜;

[0080] 以铁铬液流电池的负极溶液为阴极;

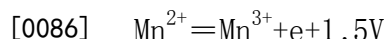
[0081] 步骤2、采用100mA/cm²电流密度,恒流充电2Ah,结束电解;将铁铬液流电池负极溶液转回铁铬液流电池,电池恢复到初始容量;同时阳极液中的二价锰离子被氧化成为三价锰离子;所述阳极溶液中添加有磷酸,磷酸的添加使三价锰离子在阳极液中稳定存在,从而实现电解的稳定运行;

[0082] 步骤3、在电解恢复结束后,向阳极溶液中加入0.6g葡萄糖,维持55℃,搅拌反应8h,使三价锰离子恢复成二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

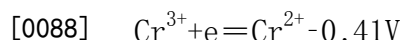
[0083] 所述葡萄糖添加量由损失的Ah数计算得到,葡萄糖添加量:

[0084] $2\text{Ah}/26.8(\text{Ah}/\text{mol})/24(\text{mol}/\text{mol})*180.14(\text{g}/\text{mol})\times 1.072=0.6\text{g}$ 。

[0085] 电解过程中阳极发生的反应:



[0087] 阴极发生的反应:



[0089] 实施例2

[0090] 本实施例公开了一种铁铬液流电池的恢复方法,包括以下步骤:

[0091] 14Ah铁铬液流电池,容量衰减至11Ah时,在放电后进行电解恢复;

[0092] 步骤1、采用二价锰离子溶液作为阳极溶液,铁铬液流电池电解液作为阴极溶液,构建电解槽;

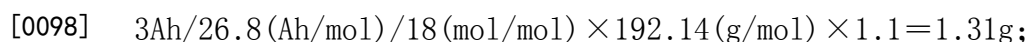
[0093] 所述二价锰离子溶液成分: Mn^{2+} 0.6M,硫酸1M,焦磷酸0.3M,磷酸0.1M;

[0094] 采用碳毡为电极、阴离子交换膜(AEM)为隔膜;

[0095] 以铁铬液流电池的正极溶液为阴极;

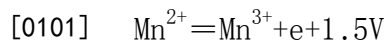
[0096] 步骤2、采用 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度,恒流充电3Ah,结束电解,将铁铬液流电池正极溶液转回铁铬液流电池,电池恢复到初始容量;

[0097] 步骤3、在电解恢复结束后,向锰阳极溶液中加入1.31g无水柠檬酸,计算过程如下:

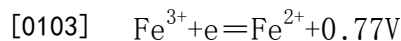


[0099] 维持溶液温度 65°C ,搅拌反应10h,使三价锰离子恢复成二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

[0100] 电解过程中阳极发生的反应:



[0102] 阴极发生的反应:



[0104] 实施例3

[0105] 本实施例公开了一种钒浸出液的阴极还原方法,包括以下步骤:

[0106] 钒浸出液的阴极还原采用的电解槽包括:阳极储罐、阳极电极,隔膜,阴极电极、阴极储罐、正极泵和循环管路,负极泵和循环管路。具体结构如图1所示。

[0107] 步骤1、采用1升二价锰离子溶液作为阳极溶液,1升钒浸出液作为阴极溶液,采用碳毡为电极、115膜为隔膜,构建电解槽;

[0108] 所述锰阳极电解液成分:

[0109] Mn^{2+} 0.5M,硫酸根1M,焦磷酸钠0.5M;

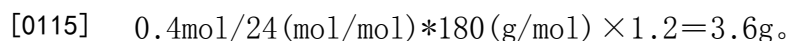
[0110] 1L五价钒浸出液,钒浓度为0.4M,pH1;

[0111] 步骤2、采用 $180\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度,恒流充电至截止电压1.1V,结束电解;

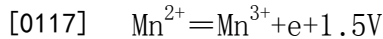
[0112] 阳极液中的二价锰离子被部分氧化成为三价锰离子;所述阳极溶液中添加有焦磷酸钠,它的存在使三价锰离子在阳极液中稳定存在,从而实现电解的稳定运行;

[0113] 步骤3、在电解恢复结束后,向阳极溶液中加入3.6g果糖,维持 60°C ,搅拌反应18h,使三价锰离子恢复成二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

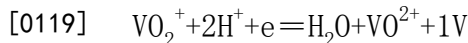
[0114] 所述果糖添加量由钒的物质质量和果糖的还原能力计算得到,果糖添加量:



[0116] 电解过程中阳极发生的反应：



[0118] 阴极发生的反应：



[0120] 上述两个反应的标准电极电势差为 $1.5\text{V} - 1\text{V} = 0.5\text{V}$

[0121] 电解结束后,钒被还原到四价,可以继续进行萃取提钒和杂质分离。

[0122] 图2是电解过程的电压和电流曲线,图中电压由低于 0.4V 逐渐升高,至 0.8V 后出现急速上升过程,这个变化过程对应了上述两个反应的电势差的变化。初始阶段电压较标准电势差低,原因在于溶液中的物质浓度低于标准状态,阴极的还原反应对应五价钒到四价钒的还原,由于阳极溶液的锰是过量的,到反应末期,阴极五价钒被完全还原,继续发生了四价钒离子被还原到三价钒离子的反应($+0.34\text{V}$),阴极电势继续降低,表现为电解电压急剧升高。

[0123] 实施例4

[0124] 本实施例公开了一种钒电解液的阴极还原生产方法,包括以下步骤:

[0125] 电解恢复采用的电解槽包括:容纳阳极溶液的槽体、阳极电极,隔膜,阴极电极、容纳阴极溶液的槽体、正极泵和循环管路,负极泵和循环管路。所述容纳阳极溶液的槽体和容纳阴极溶液的槽体通过隔膜分隔,所述阳极电极和阴极电极分别置于容纳阳极溶液的槽体和容纳阴极溶液的槽体中;

[0126] 步骤1、采用1升二价锰离子溶液作为阳极溶液,1升钒溶液作为阴极溶液,采用碳毡为电极、117膜为隔膜,构建电解槽;

[0127] 所述锰阳极电解液成分:

[0128] $\text{Mn}^{2+} 1.5\text{M}$,硫酸根 2M ,偏磷酸 0.8M ;

[0129] 钒溶液,体积 1L ,初始为四价钒溶液,浓度为 1.5M ,硫酸 2M ;

[0130] 步骤2、采用 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度,恒流充电,

[0131] 由于本实施例的目的是生产 3.5 价钒电解液,即,一半的钒需要被还原,可由钒浓度和钒价态变化计算所需电解电量:

$$[0132] \quad 1\text{L} \times 1.5\text{M} / 2 \times 26.8\text{Ah}/\text{mol} = 20.1\text{Ah}$$

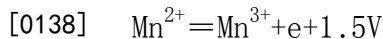
[0133] 启动电源并充电至 20.1Ah ,结束电解;

[0134] 步骤3、在电解恢复结束后,向阳极溶液中加入维生素C(VC),维持 55°C ,搅拌反应 15h ,使三价锰离子恢复成二价锰离子,使阳极溶液恢复到初始状态。

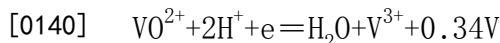
[0135] 由电解时的充电电量和VC的还原能力计算得到,VC添加量:

$$[0136] \quad 20.1\text{Ah} / 26.8(\text{Ah}/\text{mol}) / 20(\text{mol}/\text{mol}) \times 176.12(\text{g}/\text{mol}) \times 1.05 = 6.94\text{g}。$$

[0137] 电解过程中阳极发生的反应:



[0139] 阴极发生的反应:



[0141] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进

行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

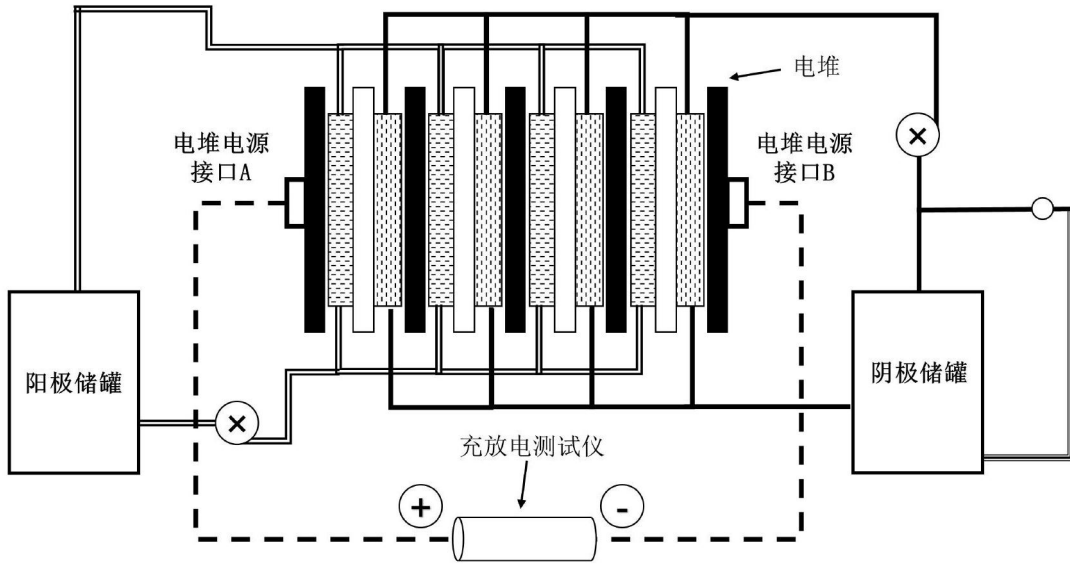


图1

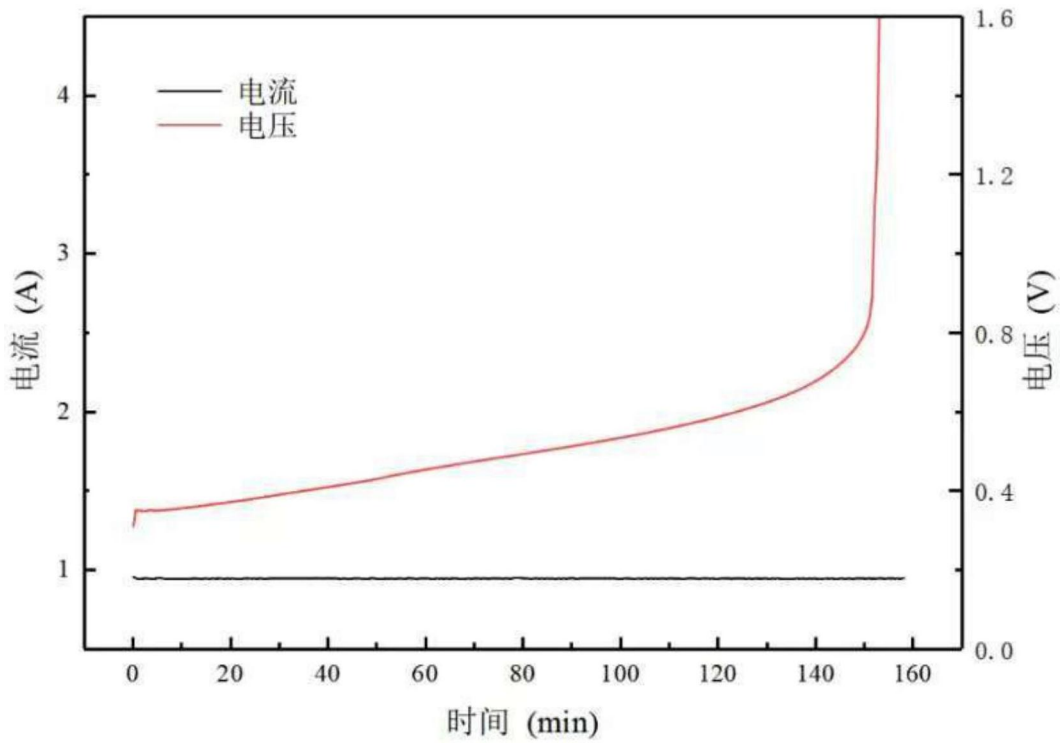


图2