

复极性固定床电解槽内电极电位的分布

周抗寒* 周 定

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150006)

摘 要

本文通过设计独特的测量和检验实验装置, 对复极性固定床电解槽内的电极电位进行了测试, 发现了槽内电极电位的不均匀规律, 并证明槽内反应的动力就是槽内粒子与溶液的电位之差, 可通过调节它的变化来控制反应的进行。

关键词: 复极性固定床电解槽, 电极电位。

对低浓度废水有高效处理效率的复极性电解槽的原理如图1所示, 在高梯度电场下, 粒子被感应而复极化, 在其一端发生氧化反应, 在另一端发生还原反应, 大幅度提高了电极面积, 急剧加快了反应的速度和促进了反应完成的程度。同时, 由于整个电解槽是由无数个微小的电解池组成, 即一个粒子群电解槽等同于多个平板槽串联, 因此电流效率将成倍提高。

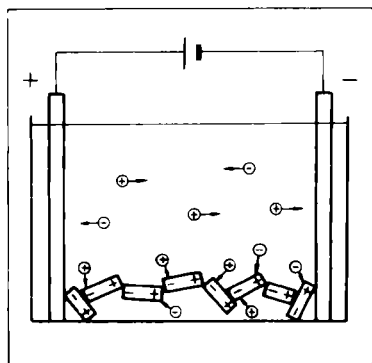


图1 复极性电解槽原理图

Fig. 1 Mechanismic diagram
of bipolar electrolyser

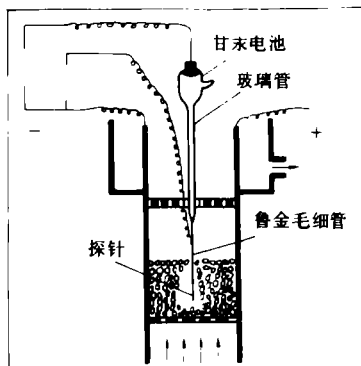


图2 电位分布测量装置图

Fig. 2 Diagram of measuring equipment
of potential distribution

此法作为一种新的水处理技术引人注目^[1,2]。但是, 在应用于实际、进行工程设计及对槽内反应进行控制等过程中, 需要一些有关其性能的详细资料, 特别是电解槽内以及粒子上电极电位的分布。目前对这方面的研究尚不充分, 比较常用的方法是用导电纸等来模拟^[3], 因此, 不能充分说明实际的过程, 与工程设计的要 求相距较远。为此, 我们设计制作了测量电极电位的装置, 同时设计实验对测量结果作进一步检验。

* 现在清华大学工作。

实 验 部 分

1. 测量器件的制作

(1) 溶液电位探头 用 $\phi 8\text{mm}$ 的玻璃管, 将其一端拉成 $\phi < 1\text{mm}$ 的毛细管, 在玻璃管内装入饱和 KCl 溶液, 然后将甘汞电极插入其中, 并将二者固定在一起。

(2) 粒子电位探针 选用一段漆包铜丝, 将一端的绝缘漆去掉, 经真空喷碳喷上一层碳膜。

(3) 模拟粒子 是用废旧电池中的碳棒制作的, 将这种碳棒截成 $\phi 6\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的模拟粒子, 并在其上钻孔, 将探头封入孔中, 露出碳的部分用绝缘漆绝缘。

2. 主要仪器及药品

晶体管直流稳压源一台 (WYJ-50, 3A, 上海沪北电器厂); 万用表二只 (MODEL, DF890, 贵阳无线电二厂); ZK40 活性炭 (太原新华活性炭厂); CuSO_4 (北京化工厂); 阳离子艳蓝 RL (淄博染料化工厂)。

3. 分析方法

硫酸铜溶液以 PAN (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) 为指示剂, 用 EDTA 滴定, 阳离子艳蓝 RL 配水经粒子群电解槽系统处理后的出水用 721 分光光度计测量, 参比溶液为蒸馏水, 入射光波长 631nm 。

4. 实验装置

图 2 为实验装置简图。溶液电位 (φ_s) 是通过与甘汞电极相连的鲁金毛细管的探头测得, 粒子电位 (φ_m) 则是用探针测得, 在对活性炭进行测量时, 为使二者探测到同一位置, 应将它们固定在一起。

结 果 与 讨 论

首先我们对单一粒子上电位的情况进行研究。将模拟粒子置于电解槽中 (极板宽 5cm , 长 10cm , 间距为 3cm), 通水进行电解, 当电压增加到某一值后, 粒子上开始有气体产生, 并随电压增大而增多。其朝阳极一端气体的产量明显大于朝阴极的一端, 这是水电解时, 产生的氢气体积为氧气体积的二倍的缘故, 也说明粒子已极化。在槽压为 40V 时, 测得在槽内某处的模拟粒子上的 φ_m 及该处溶液的 φ_s 如图 3。

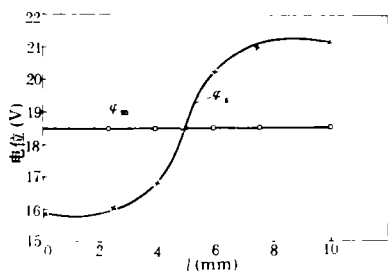


图 3 模拟粒子上的电位分布

Fig. 3 Potential distribution on the simulated particle

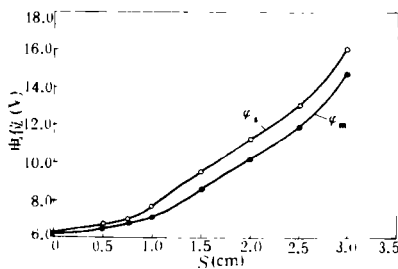


图 4 平板填充槽内 φ_s 和 φ_m 的分布

Fig. 4 Distribution of φ_s and φ_m in the flat cell

从图 3 可知: 模拟粒子上电位处处相等, 而粒子处的溶液电位却随位置有所改变. 在粒子中央 $\varphi_m = \varphi_s$, 在朝阳极一端 $\varphi_m - \varphi_s < 0$, 朝阴极一端 $\varphi_m - \varphi_s > 0$, 它们正好在粒子中央这一点对称地分布. 这说明对于碳这样的良导体, 电阻小, 在粒子内不会有电位的分布.

然后, 我们将 ZK40 活性炭填充在电解槽中, 对整个槽内的 φ_s , φ_m 进行测量. 在有关探针的选择上有这样的经验: 探针过大, 测量结果重现性不好, 选择直径和长度与被测粒子直径相当的探针, 可以得到稳定的测量结果. 如前所述, 由于在粒子不同位置的 φ_s 不同, 因此, 在对槽内某处进行测量时, φ_s 不是每次都为定值, 但 $|\varphi_m - \varphi_s|$ 总是在其最大值附近及零之间波动, 为简单起见, 只选取各点最大的 φ_s 与相应点的 φ_m 分析. 图 4 为槽压 20V 时, 所测得的槽内 φ_m , φ_s 的分布.

图 4 的结果表明: 槽内 φ_s , φ_m 分布极不均匀, 在阴极板附近, φ_s 与 φ_m 接近, 其值均小, 在某一点后, φ_s 急剧升值, φ_m 也有突变. $|\varphi_m - \varphi_s|$ 之值, 离阳极板越近, 其值越大.

在同样条件下, 对填充混合粒子 (ZK40 活性炭: 涂有醋酸纤维素的 ZK40 炭为 100:30) 的情况进行了测量, 并在外加电压为 20V 时, 对圆筒型电解槽 ($\phi=60\text{mm}$ 阳极为插在中心的石墨棒) 内的电位分布进行了探测, 所测得的 $|\varphi_m - \varphi_s|$ 绘于图 5 中.

从 $|\varphi_m - \varphi_s|$ 的比较来看, 最好的是曲线 2, 它比曲线 1 的值大, 也较之平稳, 且突变点更靠近阴极. 而曲线 3 最差, 突变点离阴极最远, $|\varphi_m - \varphi_s|$ 值较大的区域很少.

为了更清楚产生这些结果的原因以及槽内反应与所测电位的关系, 我们根据金属溶液电解将析出金属并可直接观察到的特点, 采用电解 CuSO_4 溶液 ($5.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$) 的方法, 从铜的析出情况来予以分析.

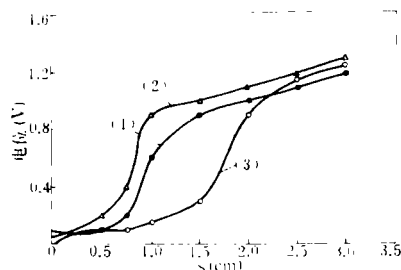


图 5 不同状况下 $\Delta\varphi$ 的变化

- (1) 平板槽填充全活性炭; (2) 平板槽填充混合碳;
(3) 圆筒槽填充全活性炭

Fig. 5 Change of $\Delta\varphi$ under different condition

表 1 不同情况下的电解效果

Table 1 The electrolytical effect under different condition

碳 型	槽 型	电流效率 (%)	有效槽数	能 耗 ($\text{kW} \cdot \text{h} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{CuSO}_4$)
全活性炭	平板	130	2.8	0.26
混 合 碳	平板	245	5.3	0.11
全活性炭	圆筒	80	2.1	0.43

在上述实验条件保持不变的状况下, 将进水换成 CuSO_4 溶液, 电解一段时间后观察, 可见充填粒子上有铜析出, 析出铜的一端都朝主电极的阳极方向, 有铜的部分约占整个粒子的一半, 从端面到中央, 颜色略有不同, 端面最亮. 从整个槽内情况看, 平板槽内

加活性炭者, 在离阴极 $1/3$ 处, 有一明显界限. $2/3$ 的区域是半边镀上了铜层的粒子, 另外 $1/3$ 区域只有颗粒的端面上带铜. 填充混合粒子的平板槽与圆筒电解槽内的情况同上述观察基本相同, 只是它们的界面位置有所差别, 分别在离阴极 $1/4$ 和 $2/3$ 处. 表 1 为这三种状况下所测得的电解效果.

电解 CuSO_4 溶液中所观察及测量的结果与图 5 的测量值对照, 可以发现: 曲线的突变点便是槽内反应区域的分界线, $|q_m - q_s|$ 就是反应的推动力, 其值越大, 反应越快, 对于同一电解槽, 其突变点越靠近阴极, 电解效率越高.

在平板槽内进一步考察了外加电压对界面位置的影响, 在低电压时 ($U < 6\text{V}$), 界面往阳极移动, 并且特别明显, 加大电压后, 将往阴极一侧移动, 但较慢. 加大到 40V 时, 界面移动到了离阳极 $4/5$ 处, 此时, 靠近阳极一侧由于大量产生氢粒子已成“沸腾”状况. 综上所述, 初步认为出现界限是粒子在低压区未能很好极化的结果. 此外, 良导体的粒子与极板以及粒子与粒子之间相互接触也是一个重要的原因, 因为这样就没有使粒子彼此孤立、各自极化构成一个个小的微电解池. 加入绝缘粒子后, 改善了接触条件, 增加了极化粒子数目, 导致有效槽数 (充填粒子与未充填粒子电解槽实际获得的产物重量比) 的改变, 从而使电流效率增大. 此外, 平板槽性能上优于圆筒型槽的主要原因可能在于电场分布的不同, 平板槽电力线彼此平行, 而圆筒槽内则呈辐射状.

由于槽内电位分布的不均匀性, 导致反应的不均匀, 影响废水的处理效果. 要提高处理效率, 关键是要解决这种不均匀问题. 在我们的研究中采取了如下措施, 证明是行之有效的.

1. 加入绝缘粒子. 从图 5 可见, 加入涂膜碳后, 增大了 Δq , 扩大了反应区, 并且 Δq 曲线在反应区段也比较平缓, 即整个反应槽内的反应相对地变得均匀. 表 1 的数据也说明了这一点.

2. 在处理有机废水时, 可以利用活性炭的吸附特性对反应物进行浓集, 然后电解再生活性炭, 在电解时, 周期性地交换极性, 也可克服这种反应的不均匀性, 同时因吸附过程在整个粒子上并无选择性, 而在电解时粒子一端发生氧化反应, 另一端发生还原反应, 交换极性也使粒子解吸均匀, 一举二得, 在对吸附处理 100ppm 阳离子艳蓝配水时, 结合前法, 在保证出水少于 2ppm 的条件下, 对吸附的活性炭再生了 20 次, 每次再生率均在 95% 以上.

3. 分析 Δq , 可以看到在某一处突变后, Δq 便保持较大和较均匀的变化, 如果仅截取这一段作工作区, 可以大致解决处理效果的问题, 基于这一思想, 设计了如图 6 所示的电解槽, 即用隔膜将电解槽一分为二, 小量的废水从空槽流过而循环, 大部分废水经填充粒子的槽电解后排放, 也能取得满意结果, 有关这方面的深入工作尚在进行之中.

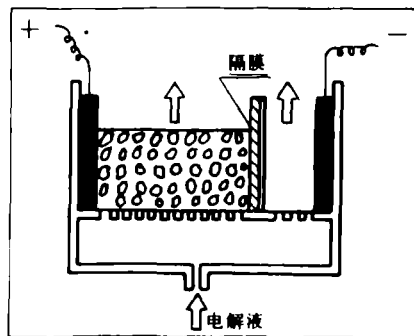


图 6 改良电解槽示意图

Fig. 6 Schematic diagram of improved bipolar electrolyser

结 论

1. 在固定床复极槽内, 粒子电位 φ_m , 溶液电位 φ_s 是不均匀的, 槽内各处的反应也是不均匀的.
2. 槽内反应的动力为 $|\varphi_m - \varphi_s|$, 其值的大小控制反应速度和反应产物.
3. 针对这种电位的不均匀性所采取的改良措施是行之有效的.

参 考 文 献

- [1] 吉沢四郎, 1977. 充填复极槽によるクロム酸盐およびミアン化物废液の电解处理. 日本化学会志, **32** (1) : 19—22
- [2] 市之瀬雅夫, 1988. 活性炭电极による水溶液かうの电解质の除去. 水处理技术, **29** (10) : 29—34
- [3] 片桐晃, 1987. 流动床电极と复极性充填床电极. 电气化学および工业物理化学, **53** (1) : 418—422

1993 年 6 月 27 日收到.

POTENTIAL DISTRIBUTION IN A BIPOLAR PACKED BED ELECTROLYSER

Zhou Kanghan Zhou Ding

(Harbin Institute of Technology, Harbin, 150006)

ABSTRACT

A law of uneven potential in bipolar packed bed electrolyser is detected through testing using a set of unique metering equipment designed by the author. Experiments prove that the potential difference between particle and the solution is the power of the electrolysis reaction and we can control the reaction by adjusting it.

Keywords: bipolar packed bed electrolyser, potential.