

钌钛阳极电解海水制氯的研究*

高 振 泮

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提 要

本文对铂、钌钛两种阳极材料进行了比较,并提出了钌钛阳极电解海水制氯的参数,以及水温对电解的影响。在同一电流密度下,钌钛阳极比铂阳极的电流效率高20%左右,每生产一吨氯可少耗2000多度电能,而且其电流密度范围也比铂阳极广泛。在海水体系中,钌钛阳极的主要电极性能优于铂阳极,是电解海水制氯比较理想的阳极材料。

沿海以海水为冷却水的工厂,特别是电厂的取水管道,往往被贻贝等海生物附着、堵塞,对工业生产造成极大的危害。

多年来,广泛采取的防除对策是投氯法^[5,6]。但由于存在氯源、运输和安全等方面的问题,使该法的应用受到很大的限制。

六十年代 Kenjiro Yanagase^[1], 田崎英治^[4]等人提出了直接电解海水制氯法。但因其采用昂贵的铂或镀铂阳极,且耗量又大,实际上不可能大规模地推广使用。

一九七二年,我们曾对铂、石墨、铅银合金和二氧化铅电极进行了一系列性能对比的研究^[2],发现二氧化铅阳极的电流效率接近于铂阳极,并在室内实验的基础上,做了电解海水施氯防除管道贻贝等海生物附着的生产试验,取得了较好的效果。

本工作的目的在于,对照铂阳极,进一步试验钌钛阳极在海水体系中的电极性能,旨在把这种性能优越,取材容易,耐蚀性能好的材料,推广应用于直接电解海水施氯防除海生物附着。

材 料 与 方 法

海水: 取自青岛太平角海域。

电极材料: 阳极分别为0.2mm铂板和北京化工机械厂提供的1mm拉网钛基 RuO_2 - TiO_2 分子镶嵌固溶体结构的钌钛电极。其拉网的实际表面积,经计算证明相当于同样大小板状电极的表面积。阴极则采用1mm普通的不锈钢板。

电解槽: 为自己设计加工的菱形无隔膜开放式电解槽,用有机玻璃制成。

直流电源: 采用丹东电工器材厂生产的GAC-50/36型整流器。

海水计量: 采用沈阳玻璃仪器厂生产的LZB-10转子流量计。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1114号。

收稿日期: 1983年12月23日。

1) 根据 British Patent Specification, No. 1, 184, 580。

电解装置(参看图 1): A 为恒压瓶, 用进水量大于出水量造成虹吸排除余水的方法来保持电解过程中海水之稳流; B 为转子流量计; C 为电解槽, 阳极固定于正中, 阴极紧附槽壁。海水从 a 口引入, 并要保证完全由两极之间通过, 再经 b 口由导水管流出。电解所产氯气, 基本上溶于海水而成为溶解氯。电解进行一段时间会有氢氧化镁等沉淀析出, 需随时启开 c 口排除。整个电解过程在密闭系统中进行。

余氯浓度测定: 采用碘量法。

$$\text{电流效率: } \eta = \frac{q_{\text{实}}}{q_{\text{理}}} \times 100(\%)$$

$q_{\text{实}}$ ——实际测得每小时的产氯克数;

$q_{\text{理}}$ ——根据法拉第定律 $\frac{A}{nf} \cdot I \cdot t$ 计算每小时的理论产氯克数。

$$\text{电功耗: } W = \frac{I \cdot V}{p \cdot Q} \times 1000 (\text{KWh/t-Cl}_2)$$

即生产一吨氯所需之电能。

I——供给的电流(A);

V——槽电压(V);

$p \cdot Q$ ——每小时氯的实际发生量(g/h)。

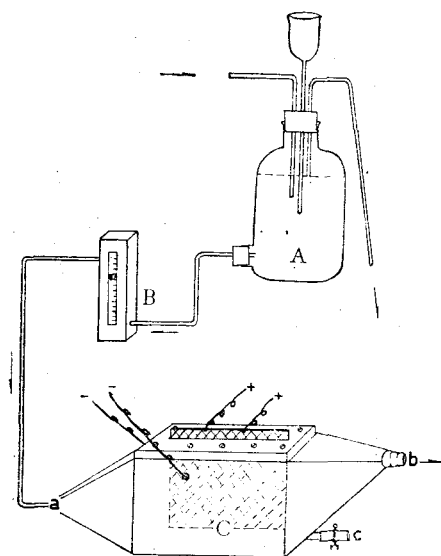


图 1 电解装置示意图

结果与讨论

当极间距离为 8mm, 极间流量为 $40 \text{ l/dm}^2/\text{h}^{1/2}$ 时, 铂和钌钛阳极的电流密度与电流效率关系曲线如图 2 所示; 电流密度与电功耗关系曲线如图 3 所示。

由图 2 可见, 铂阳极电流效率的峰值在 77% 左右, 对应的电流密度为 25 A/dm^2 ; 钌钛阳极电流效率的峰值可达 92%, 对应的电流密度为 7.5 A/dm^2 。

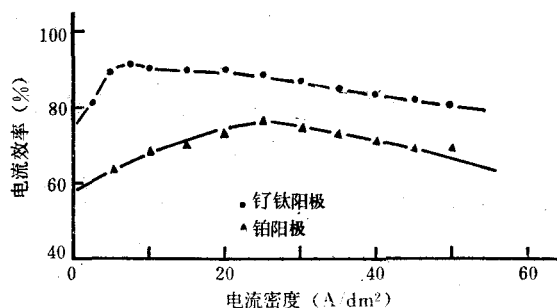


图 2 电流密度与电流效率关系曲线

1) dm^2 指阳极面积。

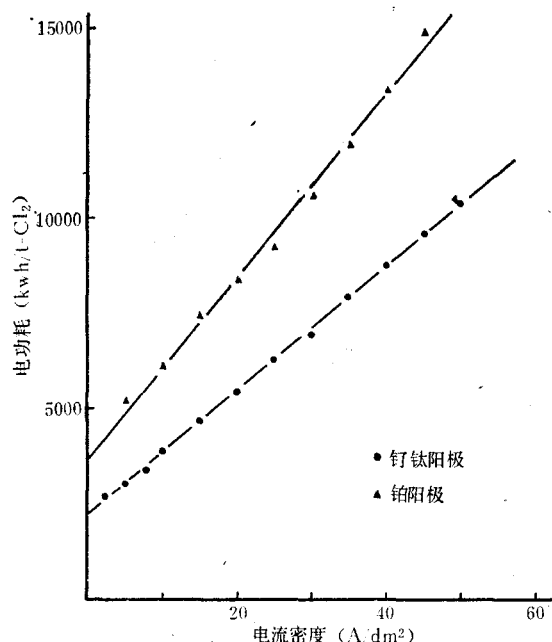


图 3 电流密度与电功耗关系曲线

由图 3 可见,随着电流密度的增加,电功耗成正比的递增,而铂阳极的递增率大于钌钛阳极。

综观图 2,3,还可看出,在同一电流密度下,钌钛阳极的电流效率比铂平均高 20% 左右。其电功耗要比铂阳极低得多,每生产一吨氯,平均可少耗电能 2000 多度。而且钌钛阳极的电流密度在 $7.5\text{A}/\text{dm}^2$ 即达到电流效率的峰值,在峰值之后出现一段近似平直的曲线,使其能在高效率的情况下,保持一个非常广泛的电流密度范围供选择,这也是铂阳极所莫及的。由此可见,在海水体系中,钌钛阳极的主要电极性能优于铂阳极。

另据文献报道,钌钛阳极对电解质的分解电压比纯金属阳极低,耐腐蚀性能好^[3],在隔膜电解槽中的使用寿命可达十年之久^[2]。而且取材容易,价格较便宜,确系电解海水制氯较为理想的阳极材料。

当电流密度为 $7.5\text{A}/\text{dm}^2$, 极间流量为 $40\text{ l}/\text{dm}^2/\text{h}$ 时,钌钛阳极极间距离与槽压的关系曲线如图 4 所示。

由图 4 可见,随着极间距离的加大,槽电压剧增。电压与电功耗成正比,加大极间距离,无疑会大大增加电功耗。相反在一定限度内,缩小极间距离,将会明显地降低能耗。但考虑到电解过程中会产生氢氧化镁等沉淀物,如果极间距离太小,容易造成堵塞,影响电解的正常进行,我们认为选用 5—8mm 较为适宜。

当电流密度为 $5\text{ A}/\text{dm}^2$, 极间距离为 8mm 时,钌钛阳极极间流量与电流效率关系曲线如图 5 所示。

由图 5 可清楚地看出,随着极间流量的减少,电流效率增高,但为防止氢氧化镁等沉淀积聚,尚需要一定的流量,所以我们认为 $40\text{ l}/\text{dm}^2/\text{h}$ 比较好。

当电流密度为 $7.5\text{A}/\text{dm}^2$, 极间距离为 8mm, 极间流量为 $40\text{ l}/\text{dm}^2/\text{h}$ 时,钌钛阳极海水

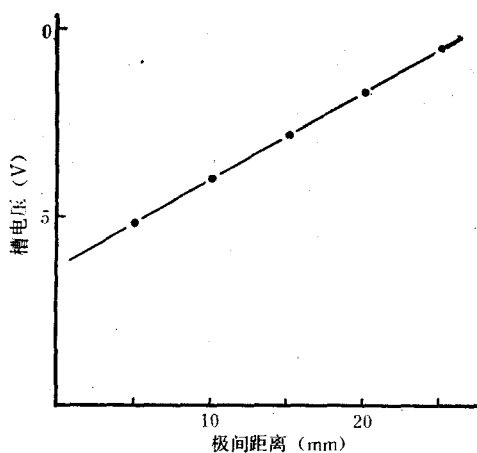


图 4 极间距离与槽压关系曲线

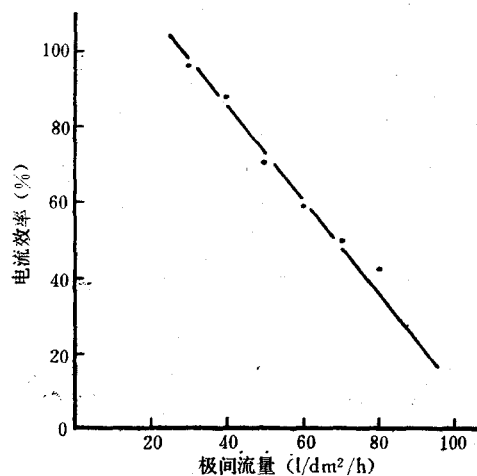


图 5 极间流量与电流效率关系曲线

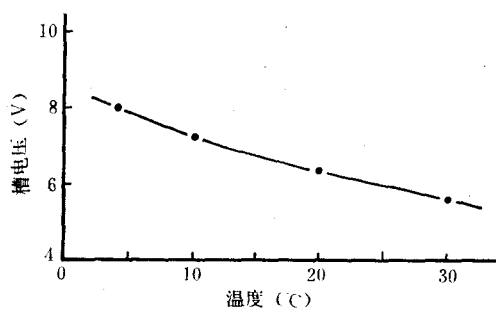


图 6 海水温度与槽电压关系曲线

温度与槽电压关系曲线如图 6 所示。

由图 6 可看出,随海水温度升高,槽电压有着明显地降低。这说明在海水温度较高的情况下进行电解,可提高电流效率,降低能耗。

在海水温度 $26^{\circ}\text{C} \pm 1$ 时,固定极间距离为 8mm,极间流量为 $40\text{l/dm}^2/\text{h}$,在不同电流密度下,我们实验所得的氯产量、电流效率和电功耗列于表 1。

表 1

电流密度 (A/dm^2)	槽电压 (V)	氯产量 ($\text{g/dm}^2/\text{h}$)	电流效率 (%)	电功耗 (KWh/t-Cl_2)
2.5	3.10	2.72	82	2849
5	3.70	5.96	90	3105
7.5	4.25	9.18	92	3476
10	4.76	12.06	91	3946
15	5.76	17.87	90	4835

由上表可见,当电流密度为 7.5A/dm^2 时,每小时,每平方分米阳极,可产氯 9.18 g,电流效率为 92%,每生产一吨氯耗电 3476 度。在电流密度较小时,虽电功耗可降低,但

电极面积相应的要大,这就势必要增大电解槽的体积。根据用水量,要使电解槽的体积适当,就要选择合适的电流密度。

由表 1 还可看出,在峰值以前提高电流密度,可提高电流效率,电功耗增加不大;在峰值以后提高电流密度,电流效率反而降低,而电功耗大幅度地升高。所以说,在电解中选择好电流密度非常重要,只要条件允许,尽可能选在峰值附近为好。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院海洋研究所三室, 1978。电解海水制氯防除管道附着生物的研究。海洋科学增刊, 112 页。
- [2] 化工部情报研究所, 1979。国外金属阳极隔膜电解槽。氯碱工业 2-3: 1—14。
- [3] 倪怀祖、陈康宁, 1979。金属阳极涂层的进展。氯碱工业 2-3: 46—51。
- [4] 田崎英治、浦田寛, 1969。海水電気分解による塩素の生成。火力発電 20(3): 313—324。
- [5] Dobson, J. G., 1946. The control of fouling organisms in fresh- and salt-water circuits. *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* 68 (3): 247—265.
- [6] Woods Hole Oceanographic Institution, 1952. The Prevention of Fouling with Toxics. In «Marine Fouling and Its Prevention» pp. 241—263.

PRELIMINARY STUDY ON ELECTROLYSIS OF SEA WATER TO PRODUCE CHLORINE ON $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ANODE*

Gao Zhenpan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

(1) The paper compares the anodic characteristics of Pt with that of $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, discusses the parameters in electrolyzing sea water to produce chlorine on $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ anode and the effect of the temperature on the electrolysis process.

(2) At the same current density, the current efficiency of $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ anode is 20 percent higher than that of Pt anode, the power consumption of producing one ton chlorine is 2000 KWh lower than Pt anode. The current density range is wider than Pt too. The major electrode performance of $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ anode exceeds that of Pt in the chlorate system.

(3) The parameters are good for electrolyzing sea water to produce chlorine on $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ anode: the current density being 7.5 A/dm²; the spacing between the two electrodes being 5 to 8 mm; the discharge between the two electrodes being 40 l/dm²/h.

(4) When sea water is electrolyzed under higher current efficiency, the rate of producing chlorine will increase and the power consumption will decrease.

* Contribution No. 1114 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica