

# 氧阴极用于电解电渗析法 制备硅溶胶研究

刘红梅\* 衣宝廉

(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116012)

**摘要** 通过对氧阴极电解电渗析槽和析氢电解电渗析槽的槽电压、电流效率、能耗等的比较,说明在电化学法制备硅溶胶过程中,用氧阴极代替析氢电极可将电解电渗析过程返回到电渗析过程。在电流密度  $0 \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$  范围内,槽电压降低  $0.86 \sim 1.3 \text{ V}$  左右,可节约电能  $16\%$  左右,而其电流效率则基本上不受影响。

**关键词** 氧阴极,电解电渗析,硅溶胶,能耗

在世界能源短缺,电力供应不足情况下,如何降低电解电渗析槽的槽电压,以减少电解电渗析工业能耗,已引起电化学工作者越来越多的关注。多年来,国内外科技工作者一直在不停地探索和研究。人们曾通过改进阳极和阴极的性能以及电解槽的结构,在不同程度上降低了相应的电解电渗析槽的槽电压,但对电耗的降低却甚有限。本文以电解电渗析法制备硅溶胶为例,说明氧阴极在电解电渗析工业中的节能作用。

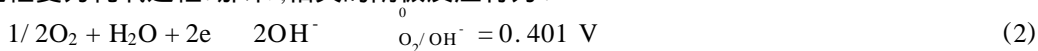
## 1 氧阴极用于电解电渗析法制备硅溶胶节能原理

对电解电渗析法制备硅溶胶过程,槽电压 ( $E_{ce}$ ) 主要包括电解反应的标准电动势 ( $E^0$ )、膜电位 ( $E_m$ )、溶液欧姆极化电位 ( $E_{oh}$ )、电化学极化过电位 ( $E_{ct}$ )、浓差极化电位 ( $E_d$ )、沉积物电压降 ( $E_{dep}$ )、金属导体电压降 ( $V_m$ )、接触电压降 ( $V_b$ ) 等,于是  $E_{ce}$  可表示为:

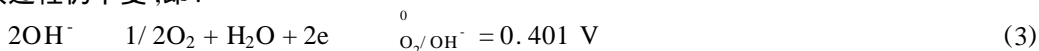
$$E_{ce} = E^0 + E_m + E_{dep} + V_m + V_b + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^2}{[H_2O]} + E_d + E_{ct} \quad (1)$$

式中  $P_{H_2}$  为氢气分压,  $P_{O_2}$  为氧气的分压,  $[H_2O]$  为水的活度。

在考虑式(1)后几项同时,若将节能着眼点放在  $E^{0(1-3)}$  上,以氧阴极替代铁镀镍阴极,使析氢过程变为耗氧过程。那末,相关的阴极反应将为:



而阳极过程仍不变,即:



据此,则电解反应的标准电动势当为:

$$E^0 = 0 \text{ V} \quad (4)$$

本文 1996-05-07 收到,1996-06-25 收到修改稿  
\* 刘红梅,现在北京联合大学化学工程学院,北京 100023

以上电极过程相当于将阳极产生的氧送至阴极并满足了阴极消耗,从热力学原理看,上述过程的结果是消除了电解反应( $E^0 = 0 \text{ V}$ ),使电解电渗析过程返回到电渗析过程,理论上可使槽电压降低 1.23 V,如果考虑到阴、阳极的过电位,槽电压也可下降 0.8 ~ 1.0 V 左右。

## 2 氧阴极的制备

在 70 ~ 80 温度下,由氢氧化钠和硝酸银溶液制备氧化银,蒸馏水洗至中性,并在一定温度下烘干,粉碎机粉碎,制成催化剂粉料。将催化剂粉料与活性炭、适量的 PTFE 混合均匀,调成团状,在辊压机上和洁净的镍网一起滚压成所需厚度,置于烘箱烘干,最后用水合肼进行还原,即得以镍网为骨架的多孔活性氧阴极。

## 3 实验流程和装置

实验流程如图 1 所示,其中电槽的阳极侧采用“零”间距结构<sup>[4]</sup>。

按流程图接好系统的电、液、气路,将配好的胶体电解质注入阳极反应器中,阴极反应器内注入一定浓度的氢氧化钠溶液(如 5%),送气,启动循环泵,调整气路压力使气液压差保持在 0.2 MPa 左右,启动加热系统,控制一定的温度,送电,计时,并记录所需数据。

## 4 实验结果与分析

### 4.1 初始伏-安特性变化

本文实验测定了氧阴极电渗析槽的初始伏-安特性曲线,并与析氢电槽进行比较,结果如图 2 所示,按最小二乘法对实验数据进行拟合,得氧阴极电槽

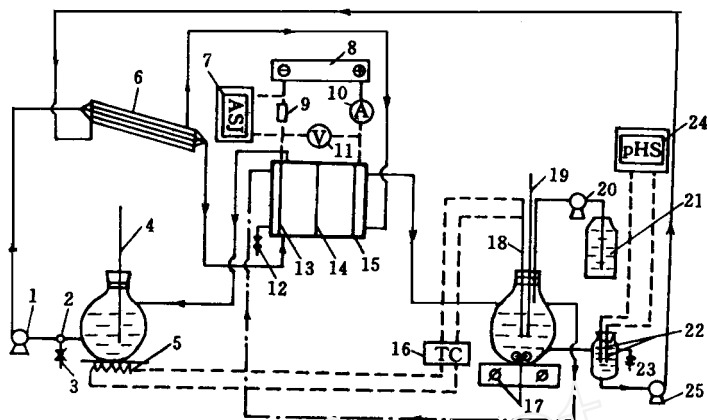


图 1 实验流程图

- 1, 20, 25 CXB-30 型磁性泵 2 三通阀 3, 23 放液阀 4, 19 酒精温度计 5 电炉及石棉网 6 换热器 7 ASJ-I 型安时计 8 稳压电源 9 分流器 10 安培计 11 万用表 12 放气阀 13 氧阴极 14 Nafion 901 阳离子膜 15 RuOx/Ti 阳极 16 温度控制器 17 磁力搅拌器和搅拌子 18 贝克曼定温计 19 蠕动泵 21 高位瓶 22 232 型甘汞电极和 231 型玻璃电极 24 pH-3C 型酸度计  
——液路 - - - 电路 - - - 气路

Fig. 1 Schematic diagram of experimented apparatus

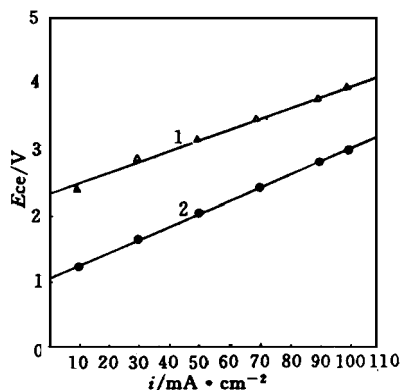


图 2 氧阴极电槽与析氢电槽初始伏-安特性曲线比较

$i = 70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $X_{\text{SO}_2} = 4\%$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.44 \text{ MPa}$ ,  $T = 65$ , 1 - 析氧(铁镀镍)阴极, 2 - 氧阴极

Fig. 2 The comparison of oxygen cathode electrolyzer with steel cathode about initial cell voltage-current density

(1)和析氢电槽(2)的初始伏-安特性曲线分别为:

$$(1) E_O = 1.053 + 0.02 i \quad (5)$$

$$(2) E_S = 2.291 + 0.016 i \quad (6)$$

以氧阴极替代析氢电极的降压量为:

$$E = E_O - E_S = -1.238 + 0.004 i \quad (7)$$

如上,当  $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$  时,  $E = -0.838 \text{ V}$

表明,在本文实验电流密度下,以氧阴极替代析氢阴极理论上可使槽电压降低  $0.8 \text{ V}$  以上.

## 4.2 对槽电压和阴极电位影响

在恒电流密度下,比较氧阴极和铁镀镍阴极对直接电解电渗析过程和滴加操作制备硅溶胶过程的槽电压和阴极电位的影响,即如图3,图4所示,氧阴极的降压作用不仅表现在电解的初始阶段,而且在整个操作过程中也非常明显.

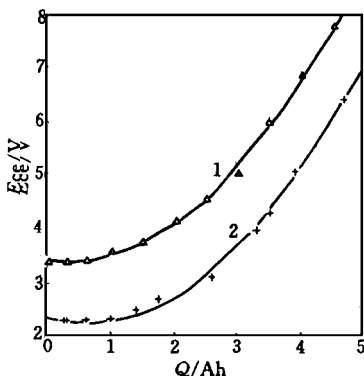


图3 操作过程中氧阴极电槽与析氢电槽槽电压变化的比较

$X_{\text{SiO}_2} = 4\%$ ,  $X_{\text{NaOH}} = 10\%$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.44 \text{ MPa}$ ,  $T = 50$ , 1—析氧(铁镀镍)阴极, 2—氧阴极

Fig. 3 The comparison of oxygen cathode electro-dialyser with steel cathode about the exchange of cell voltage

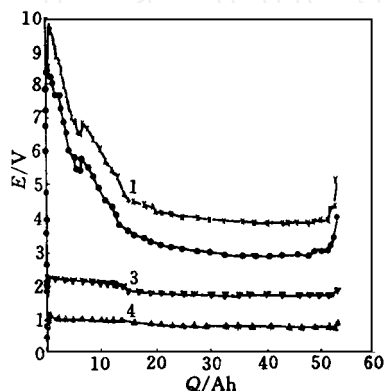


图4 滴加过程中氧阴极电槽与析氢电槽槽电压、阴极电位的比较

$\text{pH} = 9.5$ ,  $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $T = 65$ ,  $A = 0.01 \text{ m}^2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.44 \text{ MPa}$ ,

1—析氢电槽槽电压, 2—氧阴极电槽槽电压, 3—析氢电槽阴极电位, 4—氧阴极电槽阴极电位)

Fig. 4 The comparison of oxygen cathode electro-dialyser and steel cathode on  $E_{\text{ce}}$ ,  $E_{\text{c}}$  in the process of adding concentrated sodium silicate

## 4.3 电流效率的比较

电流效率是指膜内钠离子的迁移效率. 本文实验测定了反应温度和硅溶胶浓度 ( $X_{\text{SiO}_2}$ ) 对氧阴极电槽电流效率的影响, 并与析氢电槽进行比较, 两者结果基本相同(见表1、表2), 说明以氧阴极代替析氢电极对电渗析槽中钠离子的迁移没有影响. 在电场作用下, 氢离子、氢氧根离子和钠离子均共同参与膜内电流的传导, 即  $i_{\text{膜}} = i_{\text{Na}^+} + i_{\text{H}^+} + i_{\text{OH}^-}$ . 当发生浓差极化时, 膜内正向电流几乎全由氢离子承担, 致使膜的电流效率大大下降. 而正常情况下, 由氢离子传导

的电流很小可被忽略,但因任何一种离子膜都不可能完全阻碍  $\text{OH}^-$  的反渗透,亦即由  $\text{OH}^-$  反渗透所传导的电流一般不能忽略,并且膜的电流效率也决定于  $\text{Na}^+$  的迁移和  $\text{OH}^-$  的排斥作用<sup>[5]</sup>.

表 1 温度对电流效率的影响的比较 ( $X_{\text{SiO}_2} = 4\%$ )

Table 1 The comparison about the effect of temperature on current efficiency

电 流 密 度 ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	电 流 效 率 (%)					
	析 氢 电 解 槽			氧 阴 极 电 解 槽		
	20	50	70	20	50	70
20	87.95	89.96	89.04	87.94	89.97	89.13
50	94.94	97.63	96.43	94.78	97.57	96.56
70	94.39	97.13	95.82	94.23	97.26	95.45
100	94.01	96.62	94.35	93.89	96.32	94.23

表 2 二氧化硅浓度对电流效率的影响的比较 ( $T = 50$ )

Table 2 The comparison about the effect of  $X_{\text{SiO}_2}$  on current efficiency

电 流 密 度 ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	电 流 效 率 (%)			
	氧 阴 极 电 解 槽		析 氢 电 解 槽	
	$X_{\text{SiO}_2} = 4\%$	$X_{\text{SiO}_2} = 5.5\%$	$X_{\text{SiO}_2} = 4\%$	$X_{\text{SiO}_2} = 5.5\%$
20	89.97	87.89	89.96	87.98
50	97.57	94.67	97.63	94.89
70	97.26	95.12	97.13	95.56
100	95.32	94.85	96.62	94.99

#### 4.4 氧阴极电槽和析氢电槽功耗的比较

功耗是衡量一项技术是否有应用价值的主要指标之一,本文以氧阴极替代析氢阴极的主要目的即在节约电能.为此再由实验测定在同一 pH 操作条件下,采用氧阴极电渗析法由硅酸钠制备不同浓度硅溶胶的功耗,并与析氢电解电渗析过程进行比较,结果表明,以氧阴极替代析氢电极可降低功耗 16%左右,如表 3 所列.

表 3 用氧阴极电渗析槽和析氢电解槽制备不同浓度硅溶胶功耗的比较

Table 3 The comparison of power consumption on the concentration of silica sols ( $T = 65$ , pH = 9.5)

析 氢 电 槽 功 耗		氧 阴 极 电 槽 功 耗		能 耗 降 低 的 百 分 数 (%)
$X_{\text{SiO}_2} (%)$	$W (\text{kwh}/\text{吨})$	$X_{\text{SiO}_2} (%)$	$W (\text{kwh}/\text{吨})$	
13.28	95.7	13.19	80.68	15.69
14.52	174	14.46	145.73	16.25
17.28	233	17.31	197.39	15.28
18.70	246	18.68	205.34	16.53
20.40	312	20.45	265.45	14.92

\* 功耗:  $W = 10^3 Q E_{\text{ce}} / V (\text{kwh}/\text{t})$

## 5 结 论

通过对氧阴极电渗析过程与析氢电解电渗析过程的槽电压变化、电流效率、功耗等的比较和分析,表明以多孔气体扩散型氧阴极代替析氢电极可以将电解电渗析过程返回到电渗析过程.在实验电流密度为  $0 \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$  范围内,可降低槽电压  $0.86 \sim 1.13 \text{ V}$  左右,节约  $16\%$  左右电能,而电流效率则基本上无大的变化.

## Porous Gas Diffusion Oxygen Cathode for Electrodialysis Process

Liu Hongmei<sup>\*</sup> Yi Baojian

(Dalian Inst. of Chem. Phys., Academia Sinica Dalian 116012)

**Abstract** In the process of producing silica sols by electrodialysis, with porous gas diffusion oxygen cathode instead of steel cathode, the cell voltage can be reduced  $0.86 \sim 1.13 \text{ V}$ , the power consumption of alkali silica sols ( $\text{pH} = 9.5$ ) is about cut down  $16\%$ , while the current efficiency has no changing. With porous gas diffusion oxygen cathode instead of steel cathode, the electrolysis-electrodialysis process can be returned to electrodialysis process.

**Key words** Oxygen cathode, Electrodialysis, Silica sols, Power consumption

## References

- 1 衣宝廉,张恩浚. 电解工业的节能. 化学通报, 1980, 7:1
- 2 Y. Emest. 食盐电解に用いる酸素阴极. ソーダと塩素, 1980, 4:13
- 3 Uziel. Landau, Y. Emest, *Electrochem. Industry, New Directions*, Plenum, Press. 1981
- 4 刘红梅,衣宝廉. 阳离子交换膜电解电渗析法制备硅溶胶. 中国专利. 1995(6):951,103,008
- 5 E. J. Taylor Etal. Study on the migration and electric conductivity about cation - exchange membrane. *J. App. Electrochem*, 1991, 21(5):402~408

\* Present address: Liu Hongmei, Institute of Chemical Engineering of Union University, Beijing 100023