

文章编号: 1003-7837(2001)01-0041-04

# 电解低 NaCl 海水生产 次氯酸钠的阳极材料

李海涛<sup>1</sup>, 张帆<sup>1</sup>, 李望乐<sup>2</sup>

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 2. 武汉高压研究所, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 研制了一种能在 NaCl 含量低(0.058~0.258 mol/L)的海水中电解生产次氯酸钠的阳极。用 NaCl 含量为 0.058 mol/L 的溶液作电解质, 生产次氯酸钠的电流效率为 67%, 阳极使用寿命可达 13 500 h。

**关键词:** 海水; 电解; 阳极; 次氯酸钠

**中图分类号:** TQ151.2<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A

在我国部分沿海地区, 海水中的氯化钠浓度较低, 小于正常值 0.51 mol/L, 一般在 0.085~0.34 mol/L 范围。在这样的条件下电解海水时, 由于  $\text{Cl}^-$  含量低, 在阳极上除了析氯反应外, 氧的析出也很明显, 传统的  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  涂层电极已不能适用<sup>[1,2]</sup>, 必须引入抗氧化侵蚀的涂层组分。为此, 研制了适合我国资源状况又实用的阳极材料。

## 1 试验部分

在  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  钛阳极涂层的基本组成中, 引入添加组分  $\text{MnO}_2$  和  $\text{IrO}_2$ , 并改进涂层工艺, 用化学热分解法制备试验电极<sup>[3~5]</sup>。对所制备的电极进行析氯、析氧电位测试, 并绘制出相应的极化曲线; 对表面涂层组分及厚度进行电子探针扫描分析, 并对表面及断面进行显微照相; 对不同浓度的 NaCl 溶液在静态及动态电解的电流效率进行试验; 对电极进行模拟运行试验和在大电流密度下的强化寿命试验; 用 0.058 mol/L NaCl 溶液对所研制的次氯酸钠发生器整机进行模拟运转试验, 以检测其经济技术指标。

## 2 试验结果和讨论

### 2.1 阳极涂层厚度及表面形态

用电子探针和扫描电镜对涂层的表面形态及涂层的断面厚度进行测试分析, 涂层的平均厚度为 12  $\mu\text{m}$ 。图 1 和图 2 分别为传统的  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  涂层和添加  $\text{MnO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  组分涂层的电极表面电子显微照相。从图中可以看出, 与传统的  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  涂层的表面比较, 添加

收稿日期: 1999-10-29

作者简介: 李海涛(1938-)男, 广西容县人, 教授级高级工程师。

$\text{MnO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  涂层的电极表面平整较致密、裂纹少,涂层与钛基体结合牢固。



图1  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  涂层钛阳极表面构形,400X

Fig.1 Surface pattern of  $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ -coated titanium anode,400X

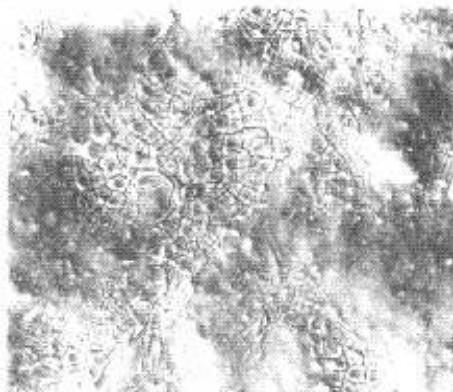


图2  $\text{RuIrMnSnTi}$  多元涂层钛阳极表面构形,400X

Fig.2 Surface pattern of  $\text{RuIrMnSnTi}$ -multi-coated titanium anode,400X

## 2.2 极化曲线

采用恒电流法,以玻璃鲁金毛细管为盐桥,阴极采用不锈钢、参比电极为饱和甘汞电极的三电极测量体系,在  $40^\circ\text{C}$  恒温水浴中维持恒温。析氯电位在饱和氯化钠水溶液中进行,析氧电位在  $0.25 \text{ mol/L}$  硫酸溶液中进行,测试的结果绘制成析氯极化曲线和析氧极化曲线,见图3。

## 2.3 电极的电解电流效率

在静态下,当电流密度为  $600 \text{ A/m}^2$  时,测定了不同电解时间和不同  $\text{NaCl}$  浓度电解时的电流效率,根据所测定的数据绘制了不同电解时间和不同  $\text{NaCl}$  浓度下的电流效率曲线,见图4。从图4可以看出,当  $\text{NaCl}$  浓度在  $0.17 \sim 0.26 \text{ mol/L}$  时,在静态下电解  $1 \text{ h}$ ,电流效率可以

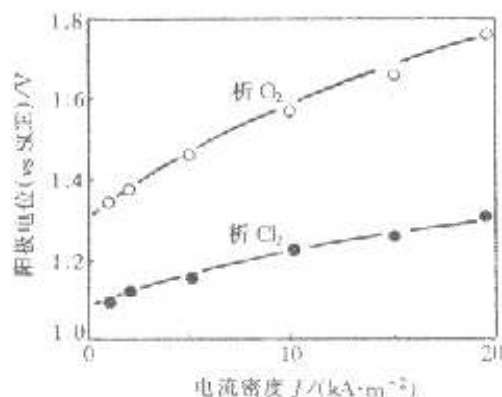


图3 阳极极化曲线

Fig.3 The anodic polarization curve

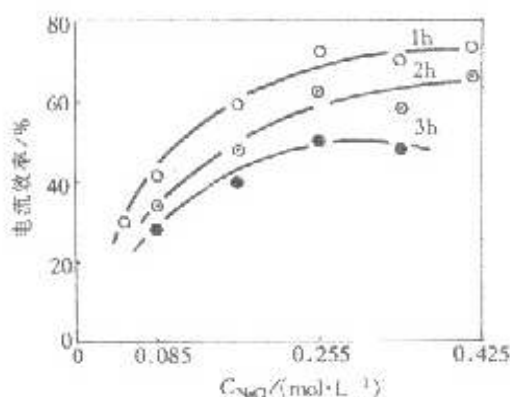


图4 在不同电解时间下,电流效率与电解液  $\text{NaCl}$  浓度的关系曲线

Fig.4 The current efficiency dependent on the concentration of  $\text{NaCl}$  at different electrolysis times

达到  $60\% \sim 73\%$ 。我国大部分沿海地区海水的  $\text{NaCl}$  含量都处在试验的  $\text{NaCl}$  浓度范围内。从

图4还可看出,静态下电解时间短的电流效率比电解时间长的高。用次氯酸钠发生器整机进行动态模拟电解试验,试验结果为:  $0.05 \text{ mol/L}$   $\text{NaCl}$  溶液一次性通过电解槽进行电解,其电流效率达到  $67\%$ ,大大地超过在静态电解时用同一浓度的电解液电解  $1 \text{ h}$  后的电流效率  $32\%$ 。由此可见,在电解液流动状态下电解的电流效率较高,可节省电能,又利于现场生产。以北方某

近海发电厂为例, 杀灭循环冷却水中微生物的  $\text{NaClO}$  需用量为  $90 \text{ kg/h}$ , 以每年运行 8 个月、每天电解 8 h 计, 生产  $1 \text{ kg NaClO}$ , 消耗  $\text{NaCl}$   $4.5 \text{ kg}$ , 按  $\text{NaCl}$   $700 \text{ 元/t}$  计, 当使用海水作电解液时, 每年可节省  $\text{NaCl}$  费用约  $54.5$  万元人民币。

## 2.4 电极反应

许多研究现场生产  $\text{NaClO}$  的装置, 是采用  $0.51 \sim 0.85 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaCl}$  溶液<sup>[6]</sup>。电解操作时, 在阳极上氯离子被氧化生成氯气:



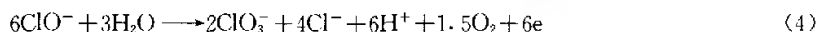
在阴极上水中的氢被还原生成氢气:



溶液中发生二次反应:



引起电流效率降低的反应在阳极上为:



当  $\text{NaCl}$  溶液浓度很低, 槽电压较高时, 水在阳极上氧化还可能产生自由基  $\text{OH}^\cdot$ , 它对电极的侵蚀作用极为剧烈<sup>[7]</sup>:



在阴极上的反应为:



此外, 在溶液中次氯酸盐转化为氯酸盐, 以及次氯酸根的分解反应, 都会导致制备  $\text{NaClO}$  的电流效率降低。

图 5 为  $0.17 \text{ mol/L}$   $\text{NaCl}$  溶液在静态电解时, 电流效率随电解时间变化的情况。把曲线延长至与纵轴相交, 其交点即是在该  $\text{NaCl}$  浓度下, 生成  $\text{NaClO}$  的初始电流效率, 此时的阳极反应为析氯反应(1)和析氧反应(5)的竞争反应。图中的 a 段即为析氧反应引起的电流效率降低, 随着电解时间延长,  $\text{NaClO}$  浓度增加, 它向阳极和阴极的扩散速度也随之增加, 由此引起二次电流效率降低的反应(4)和(7)也随之加速。而次氯酸盐转化为氯酸盐和次氯酸根的分解反应可以忽略不计<sup>[8]</sup>。图中的 b 段即为反应(4)和(7)引起的电流效率降低。当用海水作电解质时, 不用考虑  $\text{NaCl}$  的利用率, 采用单次通过的电解方式, 可以获得较高的电流效率<sup>[9]</sup>。

## 2.5 电极寿命

在室温下, 以  $0.058 \text{ mol/L}$   $\text{NaCl}$  溶液模拟  $\text{NaCl}$  含量低的海水, 当电解电流密度为  $600 \text{ A/m}^2$  时, 对所制备的电极进行寿命试验。槽电压随着室温的变化在  $4.4 \sim 5.2 \text{ V}$  之间变动。电极的累积通电时间为  $13\,500 \text{ h}$ 。

在  $0.5 \text{ mol/L}$  硫酸溶液中, 在  $20 \text{ kA/m}^2$  的强电流密度下, 温度为  $40^\circ\text{C}$  时, 进行电极的强

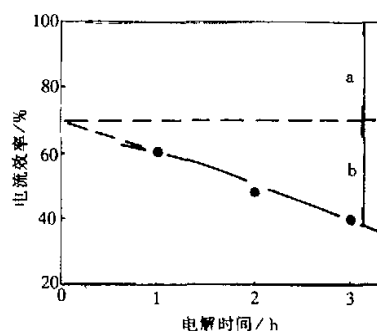


图 5 静态电解时电流效率随电解时间的变化

Fig. 5 The current efficiency dependent on the electrolysis time with static method

化寿命试验,槽电压从 3.5 V 升至 5.2 V 的时间长达 2 160 h,其后槽电压从 5.2 V 升至 10 V 的时间为 267 h,超过了 A 级电极要求的 20 h(国标 GB12176-90),由此可认为该电极在电解 NaCl 含量低海水的实际应用中,它的使用寿命是有保障的。

### 3 结 论

所研制的电极在析氧和析氯的电化学反应中都有较好的耐腐蚀性能。电解 0.058 mol/L NaCl 溶液,生产 1 kg 次氯酸钠的直流电耗为 4.5 kW·h。该电极适用于电解海水,模拟试验的电极累积通电时间为 13 500 h。为我国海水中 NaCl 含量低于 0.51 mol/L 的地区提供了一种电解海水以消毒灭菌的实用新材料。

#### 参考文献:

- [1] 李海涛,李金洋,王新民, *et al.* 次氯酸钠发生器的研究[J]. 稀有金属,1988,12(3):213—216.
- [2] 张帆,李海涛. 次氯酸钠发生器用  $\text{RuO}_2\text{-MnO}_2$  涂层电极的研究[J]. 广东有色金属学报,1994,4(1):54—59.
- [3] Smith C G, Okinaka Y. High Speed Gold Plating: Anodic Bath Degradation and Search for Stable Low Polarization Anodes [J]. J Electrochem Soc, 1983, (130): 2149—2157.
- [4] Masayuki Morita, Chiaki Iwakura, Hideo Tamura. The Anodic Characteristics of Modified Mn Oxide Electrode: Ti/ $\text{RuO}_2$  [J]. Electrochimica acta, 1978, (23): 331—335.
- [5] Marijan Vukovic. Oxygen Evolution Reaction on Thermally Treated Iridium Oxide Films [J]. J Appl Electrochem, 1987, (17): 737—745.
- [6] Robertson P M, Ponto L, Gnehm W. High Efficiency Hypochlorite Generation [J]. J Appl Electrochem, 1983, (13): 307—315.
- [7] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, *et al.* On the Performance of Ti/ $\text{SnO}_2$  and Ti/ $\text{PbO}_2$  Anodes in Electrochemical Degradation of 2-chlorophenol for Wastewater Treatment [J]. J Appl Electrochem, 1999, (29): 147—151.
- [8] Czarnetzki L R, Janssen L J J. Formation of Hypochlorite, Chlorate and Oxyge During NaCl Electrolysis from Alkaline Solutions at  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  Anode [J]. J Appl Electrochem, 1992, (22): 315—324.
- [9] Krstajic N, Nakic V, Spasojevic M. Hypochlorite Production I Direct Electrolysis in a Cell Divided by an Anionic Membrane [J]. J Appl Electrochem, 1991, (21): 637—641.

### An anode material used in the electrolysis of low-NaCl-content sea water to produce NaClO

LI Hai-tao<sup>1</sup>, ZHANG Fan<sup>1</sup>, LI Wang-le<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;

2. Wuhan Research Institute of High-voltage, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** An anode which can be used in the electrolysis of brine with low NaCl content (0.058~0.258 mol/L) to produce sodium hypochlorite has been developed. In a simulation experiment in which a 0.058 mol/L NaCl solution was used as electrolyte, the current efficiency for the generation of NaClO was 67%, and the service life of the anode was up to 13 500 h.

**Key words:** sea water; electrolysis; anode; sodium hypochlorite