

# 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率

周抗寒 周 定

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150006)

**摘要** 改善粒子的接触状态是提高复极性电解槽电解效率的关键。本文从其基本原理出发, 采用添加涂膜活性炭的方法, 取得了满意的结果, 在适当的比例下, 电解效率从 130% 提高到 245%。经近 300h 的运行证明, 涂膜活性炭能在填充床中一直保持稳定、均匀的分布, 有效地发挥其作用。

**关键词** 电解效率, 复极性电解槽, 涂膜活性炭。

在电解工业中, 最大限度地提高电解反应速度, 增大单位电解槽的反应量一直是人们所努力的目标。当反应物浓度低、电极反应速度慢时, 就更加迫切需要高效的电解槽。电化学反应是一种在电极表面上进行的非均相反应, 反应物必须到达界面才能参与反应。因此, 有效提高反应速度的方法就是增大电极表面积, 促进反应物的迁移。这在普通的电解槽中不易实现, 而电极立体化的粒子群电极却具有这一优良性能。由于电极表面积的增加, 反应速度急剧加快。在普通电解槽中需很长时间才接近完全的反应, 在粒子群电解槽中却能很快完成, 正因如此, 此法被应用于水处理的研究中<sup>[1]</sup>。

## 1 实验原理及分析

粒子群电极电解槽的原理如图 1 所示。填充在电解槽内的粒子在高梯度的电场作用下, 感应而复极化为复极性粒子, 即在粒子的一端发生阳极反应, 另一端发生阴极反应, 整个粒子成了一个立体的电极, 粒子之间构成一个微电解池, 整个电解槽就这样一些微电解池组成, 使有效电极面积增大, 同时缩短了反应物的迁移距离, 因此, 特别适合低浓度废水的处理。

粒子在电解槽中起电极的作用, 作为电极材料应具有良好的导电性、耐腐蚀性及对电极反应有良好的电催化性能。从复极槽原理来看, 粒子群电极的理想条件是: 粒子的电阻远小于溶液电阻, 即  $R_{\text{粒}} \ll R_{\text{溶}}$ , 以利形成高梯度电场, 便于粒子

极化; 另一方面为使每一个粒子都复极化, 又应防止粒子间相互接触, 即要求粒子之间彼此绝缘。因此, 在实际应用中, 此法成功的程度归根到底取决于满足上述条件的程度。

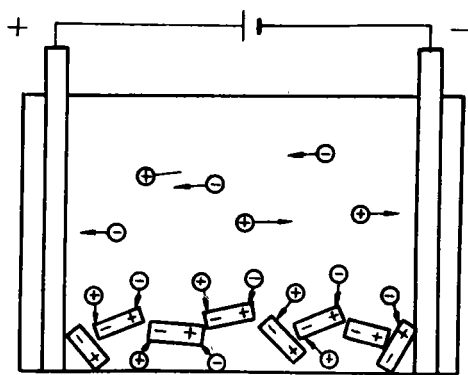


图 1 复极性填充床电极模式

目前, 常用的填充材料主要有金属导体、铁氧体、镀上金属的玻璃球或塑料球、石墨以及活性炭等, 其中以活性炭效果最佳<sup>[2,3]</sup>。实际应用中, 仅填充这些物质的某一种的粒子群电解槽难以满足其工作的理想条件, 效果受到限制, 为此一般采用添加绝缘物的方法, 如填充石英砂、玻璃珠、有机玻璃片等<sup>[3,4]</sup>, 由于填充物之间比重、粒径等不统一, 运行中容易产生电极材料与绝缘材料分层的现象, 从而导致绝缘物失效。采用床层膨胀、增厚粒子间水膜也可起到隔离粒子的

作用,但是,复极槽是无隔膜电解,粒子的扰动将造成电解效率下降,同时,这种方法受溶液性质限制过大,且操作困难.针对这些情况,笔者利用有机物的特性,制作涂膜活性炭来隔离电极粒子。

2 实验过程

2.1 实验仪器和材料

- (1)751 型电压表、电流表各 1 块(精度 0.5, 哈尔滨电表仪器厂)
- (2)721 分光光度计(上海第三分析仪器厂)
- (3)蠕动泵(日本サ一ホ株式会社)
- (4)ZK40 活性炭(太原新华活性炭厂)
- (5)涂膜活性炭:将 ZK40 活性炭在醋酸纤维素溶液中浸泡后凉干而成。
- (6)阳离子艳蓝 RL(淄博染料化工厂)
- (7)CuSO<sub>4</sub>(北京化工厂)

2.2 水样配制

实验所用水样直接由自来水配制,经搅拌均匀而成。CuSO<sub>4</sub> 水溶液浓度为  $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ , 阳离子艳蓝 RL 配水浓度为  $150 \times 10^{-6}$ 。

2.3 检验方法

在电解 CuSO<sub>4</sub> 溶液试验中,当系统稳态运行后,从出口取样。硫酸铜溶液以 PAN 为指示剂。用 EDTA 滴定。在活性炭吸附实验中定时从出口取样,用分光光度计测量,参比溶液为蒸馏水。入射光波长 631nm,从标准曲线上确定出水浓度。

2.4 实验流程

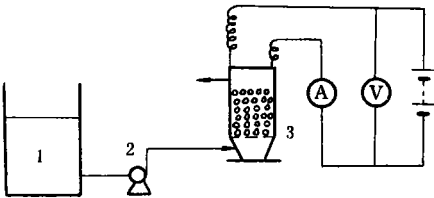


图 2 实验流程  
1. 配水槽 2. 蠕动泵 3. 复极槽

实验流程图如图 2 所示,配水经蠕动泵以恒定流量 28ml/min 输送到电解槽中。电解槽骨架为有机玻璃,极板石墨长 10cm、宽 5cm,极间距

为 3cm,内装填充粒子。电解电压及电流分别从电压表及电流表上读取。

3 实验结果与讨论

活性炭对阳离子艳蓝 RL 有较好的吸附性,其配水经吸附处理至无色时,色度少于 30 度( $E=0.1, c=10^{-6}$ ),色度大于 60 度( $E=0.2, c=2 \times 10^{-6}$ )时就明显有色。为了实验的简便,选择出水  $E=0.2$  为活性炭吸附阳离子艳蓝的穿透点,出水刚达  $E=0.2$  就停止吸附而通电再生。再生指标以再生率表示,其定义为:

再生率 =  $\frac{\text{再生炭吸附量}}{\text{新炭吸附量}}$

在进水浓度、流量稳定不变,出水浓度大致相同时,可近似为再生炭与新炭吸附时间之比。按表 1 所示配比进行吸附-再生实验,电解电压  $V=40\text{V}$ ,电解时间  $t=2\text{h}$ 。所得结果列于表 1。

表 1 再生率与涂膜炭比例的关系

配方号	活性炭 (ml)	涂膜炭 (ml)	再生率 (%)	能 耗 (kW · h/m <sup>3</sup> 水)
1	100	0	53	0.51
2	100	10	68	0.46
3	100	20	82	0.38
4	100	30	100	0.29

从表 1 的数据可见,随着涂膜炭所占比例的增加,再生率明显得到提高,而能耗逐步下降,其中尤以 4<sup>#</sup> 最佳。

活性炭吸附铜离子的性能较差,易于吸附饱和和,为使结果更为可信,改用电解 CuSO<sub>4</sub> 溶液来验证,并用电流效率和有效槽数来比较,它们分别定义为:

电流效率 =

$$\frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按法拉第定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

有效槽数 =

$$\frac{\text{充填粒子电解槽实际获得的产物质量}}{\text{未充填粒子电解槽实际获得的产物质量}}$$

在电解电压  $V=20\text{V}$  下电解,所得结果列于表 2 中。结果表明,4<sup>#</sup> 的电流效率与有效槽数几乎是 1<sup>#</sup> 的倍数,这和活性炭再生所得结果大致相同。

表 2 涂膜炭粒子对电解效率的影响

配方号	活性炭 (ml)	涂膜炭 (ml)	电流效率 (%)	有效 槽数kW·h/mol CuSO <sub>4</sub>	能 耗
1	130	0	130	2.8	0.26
4	100	30	245	5.3	0.11

上述实验均说明涂膜炭有效地隔离了导电粒子,改善了粒子之间及粒子与溶液之间的接触状态,即减少了粒子之间的短路电流与溶液旁路电流所占总电流的比例,相对地增大了法拉第电流的比例。另外,槽内粒子的电位 $\varphi_m$ 与溶液电位 $\varphi_s$ 也是相互影响的, $|\varphi_m-\varphi_s|$ 是反应进行的推动力,其值越大,反应越快。在槽压为20V电解水时,在槽中心(距极板1.5cm处)测得粒子及粒子处溶液电位分别如表3,填充涂膜活性炭后,反应的推动力明显得到提高。

表 3 填充粒子状况对电位的影响

配方号	$\varphi_m(V)$	$\varphi_s(V)$	$ \varphi_m-\varphi_s (V)$
1	8.96	9.8	0.84
4	9.0	10.0	1.0

为了检验涂膜炭在槽内分布的稳定性及均匀性,用表1中4#配比的填充粒子对阳离子艳蓝RL进行多次吸附-再生实验,所得结果列于表4。

在吸附实验中,每次所测得的吸附穿透曲线都接近吻合,说明槽内粒子性质未受电解破坏,多次再生的再生率变化不大,说明涂膜炭在槽内的作用稳定。在第7、第11、第15次实验中,对再生完后的活性炭进行流化,以便了解槽内粒子激烈运动后涂膜炭能否自行均匀稳定地分布,结果令人满意。

涂膜炭能均匀稳定分布在活性炭之间,主要原因是:①所涂膜是一种多孔膜,在电镜下孔隙清晰可见,因此,水分子可自由透过,涂膜炭与未涂膜炭在溶液中有相同状态;②涂层不厚,且量很少,基本不改变粒子的比重;③涂膜炭与未涂膜炭为同一规格炭,粒径能相互配合。总之,涂膜的结果除改变了粒子的绝缘性能外,其余物理性质基本保持。

醋酸纤维素在水中有轻微的水解,对涂膜粒子的使用寿命本实验未进行检验,但用渗透法处

理水的工艺中,使用的醋酸纤维素膜可用数年之久<sup>[5]</sup>,而醋酸纤维素本身又不参与电解,由此分析,涂膜粒子能较长久使用。此外涂膜粒子失效后成为电极粒子,只要再添加涂膜粒子又能保证系统高效运行,十分便利。

表 4 再生次数与吸附性能及再生效果的关系

炭类 <sup>1)</sup>	进水浓度 (10 <sup>-6</sup> )	出水平均浓度 (10 <sup>-6</sup> )	吸附时间 (h)	再生率 (%)
新炭	150	0.095	12	
1	150	0.098	12	100
2	150	0.099	11.9	99
3	150	0.1	12	100
4	150	0.1	11.77	98
5	150	0.1	11.41	95
6	150	0.105	11.65	97
7	150	0.098	11.9	99
8	150	0.099	11.9	99
9	150	0.1	11.76	98
10	150	0.1	11.66	97
11	150	0.097	12	100
12	150	0.099	11.9	99
13	150	0.1	11.8	98
14	150	0.1	11.73	98
15	150	0.099	11.92	99
16	150	0.1	11.83	98
17	150	0.1	11.46	95
18	150	0.103	11.66	97
19	150	0.105	11.68	97
20	150	0.104	11.80	98

1) 1—20号为再生炭

4 结 论

(1)涂膜炭粒子的存在具有显著改善电解槽性能,加快电解反应,提高电流效率的优点。

(2)由于所用膜材料及充当绝缘粒子材料的特性,涂膜粒子在水力作用下,能自动掺入而混合均匀,并且保持稳定的分布。

(3)涂膜炭与活性炭比例在30:100时,有最佳效果。

参考文献

1 吉村精司.日本化学会誌,1978,(8),1144  
2 Zhou Ding,Cai Weimin. Wat. Sci. Tech., 1987,(19),391  
3 周定,汪群慧.哈尔滨工业大学学报,1984,(增刊):1  
4 角本忠敬.日本公開特許公報昭55—3812  
5 顾夏声.水处理工程.北京:清华大学出版社,1985:466

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

terms of the ratio of the concentration of dissolved ion (mg/L) to the activated sludge (kg VS/L).

**Key words:** anaerobic system, heavy metal, zinc.

**Analysis and Prediction on the Traffic Noises from an Elevated Express Compound Highway.** Chen Ziming, Lu Deming et al. (Dept. of Physics, Qingdao University of Oceanography, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 24—28

Based on a section of the Jinan-Qingdao Express Highway in the suburbs of Qingdao City which is a typical compound highway of elevated structure, an analysis has been made on the relationship between its traffic noises and the factors involved. A mathematical model has been also established for predicting the traffic noises from an elevated express compound highway. It is found that the theoretical calculations based on this model are generally coincident with the actually simulated measurements.

**Key words:** elevated express compound highway, insonified zone, peak volume hour, running noise of a single vehicle.

**Influence of Different Carbon Sources on Denitrification.** Xu Yatong. (Dept. of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 29—32

In a suspended sludge system, the rates of denitrification and carbon uptake can follow a zero-order reaction when the carbon supply was from an unlimited, single kind of carbon source at a suitable pH and temperature. It was found that a mixed volatile fatty acid (VFA) C-source resulted in a higher rate of denitrification than any of the individual VFA C-sources which formed the mixed one. Of the VFAs, acetate gave the highest rate of denitrification. The VFAs gave a higher rate of denitrification than their corresponding alcohols. The means of reducing the carbon consumption and the cost of treatment in a denitrification system had been also discussed.

**Key words:** biological denitrification, suspended sludge, carbon source, rate of denitrification, C-uptake rate.

**Simulation of Thermal Structure and Evaporation for Lakes.** Congzhi Zhou et al. (Teaching and Research Section for Water & Heating Logistic Engineering University, Chongqing 630041); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 33—37

An one-dimensional eddy diffusion model was used

for prediction of the annual vertical temperature profile and evaporation rate of a lake. The governing equation was a non-linear heat transfer equation assuming horizontal homogeneity. No lake-specific fitting of the parameters of the model was necessary. Eddy diffusivities were computed with Richardson Number. The heat exchange at the water surface was formulated by the energy balance approach, and the bottom of the lake was considered to be insulated. The governing equation was solved by finite difference. Computation was made for Lakes Colorado City and Calhoun. Quantitative and qualitative agreement between computed and measured temperature profiles was very good, with an error of less than 2°C. The computed annual evaporation capacity approached the one measured and the difference between them was only 5% of the measurement value.

**Key words:** lake, thermal structure, evaporation.

**Promoting the Electrolysis Efficiency of a Bipolar Electrolyser by Adding a Coated Activated Carbon.** Zhou Kanghan, Zhou Ding. (Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 38—40

It has been found that improving the conditions of contact between particles in a bipolar electrolyser is a key to promoting its electrolysis efficiency. Such an improvement has been achieved by adding a coated activated carbon to the electrolyser and the satisfactory results were obtained. With a Proper formulation, the addition of a coated activated carbon at a ratio of 100 : 30 allowed the electrolysis efficiency to increase from 130% to 245% and a stable, uniform distribution could be kept during an operation for about 300h.

**Key words:** electrolysis efficiency, bipolar electrolyser, coated activated carbon.

**Ozone Layer Depletion, Aerosol Pollution and Solar UV-B Radiation at the Ground.** Wang Shaobin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 41—44

Ozone layer depletion and aerosol pollution have an influence on the solar ultraviolet radiation reaching the ground. A computation indicates that the radiation amplification factor (RAF) for a DNA damage varies from 2.3 to 4.2 when a reduction in column ozone goes from 1% to 30%. Since the industrial revolution, the daily UV-B radiation in urban and rural areas has decreased by about 45% and 10%, respectively, that can be attributed to aerosol pollution. The computed UV-B radiation due to the ozone reduction in Beijing shows an increasing