

三维电极体系中填充粒子的工作机理

汤亚飞, 鲍仁冬, 程 姍

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为探究三维电极在实际应用中的影响因素, 构建了电解槽的模型装置. 实验采用自制的有机玻璃电解槽, 阳极板选用 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$, 阴极板选用 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$. 用一对钛平板电极作为模拟粒子, 通过改变主极板电压和粒子间距来测量粒子电流、虚拟槽电压和主极板电流, 研究粒子电流的影响因素. 实验结果表明, 主极板电压和模拟粒子间距是影响粒子电流的主要因素, 在电压一定的情况下, 模拟粒子电化学反应产物的增加以及主极板电化学反应产物的增加产生了一个综合效应, 三维电极电化学反应器比二维电极电化学反应器能量效率高.

关键词:三维电极; 模拟粒子; 粒子电流

中图分类号: TQ150.9

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.013

0 引言

三维电极(粒子电极)是在二维电解槽电极间装填粒状电极材料, 成为新的一极(第三极), 在其表面能发生电化学反应, 与传统的二维电极相比, 三维电极能量效率大大增加了^[1-3]. Stuckis^[4]和熊英健等^[5]从理论上阐述了利用复极性床回收铜的电极过程, 并对充填粒子的填充床和流化床进行比较, 研究了填充床和流化床的动力学行为及流化床粒子相导电性, 提出计算流化床中不连续粒子相导电率的一种模式, 讨论了微观动力学的一维模型和宏观动力学的二维模型, 并对矩形和圆柱形的三维电极进行了极限电流分析. Walker. G. M.^[6]和谢建治等^[7]采用导电性粒子和非导电性混合填充的流化床, 测定了流化态粒子在电解槽中的作用及床体的影响参数. 张书廷等^[8-10]则通过采用颗粒状活性炭为填料, 中间位置添加隔膜, 对极板和反应区电极电位分布进行测定, 研究其电位分布及影响因素. 周定等^[10]提出了测定粒子电流方法但未测定粒子电流的数据, 罗劼等^[11]通过用一对小平板电极+连接导线来模拟三维粒子电极, 对模拟粒子电流进行了测定. 本文在其它学者的研究基础上通过模拟三维电化学反应器填充粒子, 研究了主极板电压、模拟粒子大小等对粒子电流的影响及粒子电流对主极板电流的贡献, 从微观上探讨了能效提高的机理, 对三维电极电化学反应器研究具有一定意义.

1 实验

1.1 实验装置

电解槽:自制有机玻璃电解槽, 尺寸 $17.5 \times 8.5 \times 9 \text{ cm}$;

主电极:自制钉铍钛板阳极, 尺寸 $16.5 \times 8.3 \text{ cm}$; 不锈钢板阴极, 尺寸 $16.5 \times 8.3 \text{ cm}$.

模拟粒子电极:将钉铍钛板加工成带柄正方形的形状, 尺寸为 $1 \times 1 \text{ cm}$, 用阻燃热收缩套管密封后下端蜡封, 然后用导线将两板相连.

固定架:取 $2 \times 9 \text{ cm}$ 的有机玻璃板, 间隔 1 cm 刻制 $2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ cm}$ 小孔, 用于固定粒子电极, 有机玻璃板用螺丝固定在电解槽上, 模拟粒子大小通过调节模拟粒子两极板间距来控制.

直流稳压电源:型号 KXN-3030D, 电压范围 $0.1 \sim 20 \text{ V}$, 深圳龙岗兆信电子仪器设备厂生产.

VC97 数字式测定仪:电流测量分辨率为 0.1 uA 、量程 $0 \sim 40 \text{ mA}$, 电压测定分辨率为 0.1 mV 、输入阻抗 $> 40 \text{ M}\Omega$, 武汉科思特仪器有限公司生产.

电解液:配置 0.01 mol/L 的硫酸钠溶液.

1.2 测定方法

取 1000 mL 硫酸钠溶液于电解槽中, 将直流电源正极接钛电极, 负极连接不锈钢电极, 电路中串联一台 VC97 测量主极板电流. 将模拟粒子放置于固定架上, 控制粒子距离水面 2 cm , 连接导线中串入一台 VC97 测定粒子电流. 断开模拟粒子连接

收稿日期:2012-07-09

作者简介:汤亚飞(1963-), 男, 湖北黄梅人, 教授, 博士. 研究方向:环境工程.

导线,用 VC97 测定两极板间开路电压. 每一组数据测量前,将模拟粒子两极短路至粒子电流趋于零,减小粒子极化对测量数据的影响.

2 结果及讨论

2.1 主极板电压对粒子电流影响

固定模拟粒子两极间距为 1 cm,改变主极板电压,测量粒子电流,同时测定了模拟粒子两端的开路电压,结果如图 1 所示.

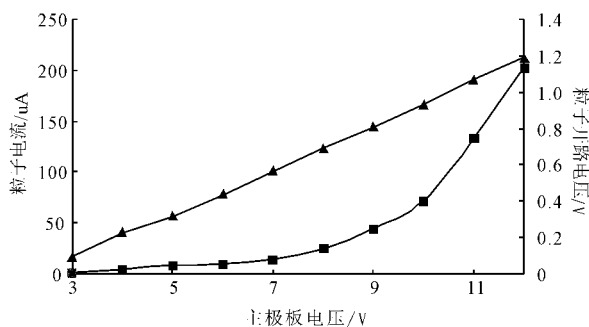


图 1 粒子电流、开路电压与主极板电压关系

Fig. 1 Effects of beam electrode voltage on particle electric current and open-circuit voltage

注: ■ 粒子电流; ▲ 开路电压

由图 1 可知,主极板电压低于 7 V 时,粒子电流很小;当电压增大到 7 V 以上时,粒子表面有气泡急剧增多,粒子电流明显增大,说明主极板电压达到 7 V 时,粒子上开始发生电化学反应,这时测得粒子两极间开路电压为 0.6 V.

为了探讨粒子电流推动力的来源,直接在模拟粒子两极板加外电压,测定电流,结果如图 2 所示,微型电解槽电流-电压关系与图 1 粒子电流-开路电压一致,分解电压均为 0.5~0.6 V. 可将充填粒子看作一个微型电解槽,粒子发生电化学反应的推动力是模拟粒子两极板间的开路电压(虚拟槽电压). 虚拟槽电压与主极板电压呈线性关系,

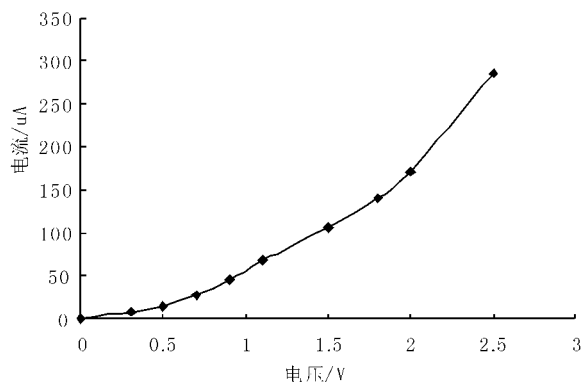


图 2 微型电解槽电流与电压的关系

Fig. 2 Relationship between voltage and electric current of micro-electrolytic cell

等于模拟粒子两极板处溶液电位差,粒子电流的大小与虚拟槽电压正相关.

2.2 模拟粒子大小对粒子电流影响

在模拟粒子极间距(即模拟粒子大小) $B = 1.0$ cm、2.0 cm、3.0 cm、4.0 cm 四种条件下,改变外电压,测量粒子电流,结果如图 3 所示.

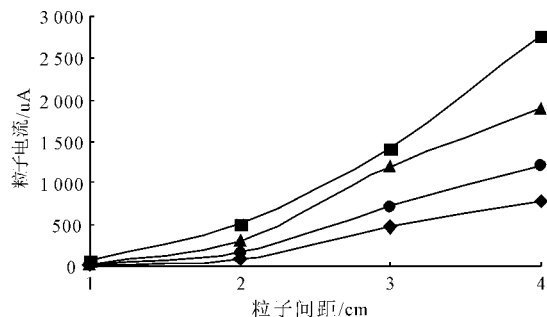


图 3 粒子大小对粒子电流影响

Fig. 3 Effect of stimulated particle size on particle electric current

注: ◆ 主极板电压 7 V; ● 主极板电压 8 V;
▲ 主极板电压 9 V; ■ 主极板电压 10 V

由图 3 可以看出,在相同的主极板电压下,粒子电流随着粒子间距增大而增加. 根据虚拟槽电压的设想,模拟粒子两极板间距越大,其两极板间的溶液差将也越大,即虚拟槽电压越大,粒子电流也越大. 电流越大,电化学反应速度越快^[12],在实践过程中通过适当增大粒子或者柱状材料的粒径和长度等方式可提高电流,从而加大反应速率.

2.3 粒子电流与主极板电流关系

分别在模拟粒子极间距(即模拟粒子大小) $B = 3.0$ cm、4.0 cm 条件下,测定粒子电流及主极板电流变化量,结果见图 4 所示.

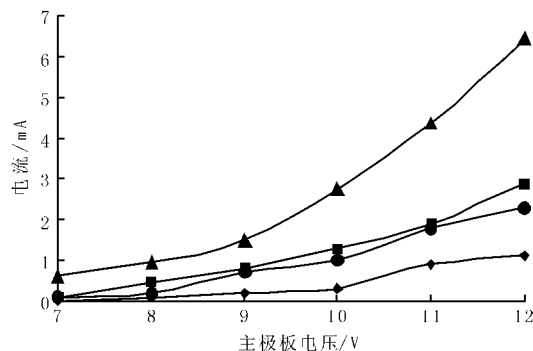


图 4 粒子电流与主极板电流增量关系

Fig. 4 Relationship between particle electric current and beam electrode electric current of three-dimensional electrode system

注: 条件 1 为加入 3 cm 粒子时主极板电流增量;
条件 2 为加入 4 cm 粒子时主极板电流增量;
■ 3 cm 粒子电流; ◆ 条件 1;
▲ 4 cm 粒子电流; ● 条件 2

从图4可以看出,电化学反应器中加入模拟粒子时主极板电流增加,粒子电流越大,主极板电流增加越多.说明不仅模拟粒子电极上发生了电化学反应,同时外电极上电化学反应量也增大.

2.4 三维电极电化学反应器能效分析

分析三维电极电化学反应器工作效率的提高,需要从能量效率方面进行分析;能量消耗是生成一定量产物所需的理论能耗与实际能耗之比,其公式如下^[7]:

$$\eta_w = \frac{W_{\text{理}}}{W} = \eta_v \cdot \eta_l = \frac{E}{U} \cdot \eta_l = \frac{E}{U} \cdot \frac{G}{Q}$$

式中: G 为产物的质量,kg; k 为产物的理论耗电量, $A \cdot s/kg$; Q 为实际通过的电量, $A \cdot s$. E 为理论分解电压,V; U 为工作电压,V.

由以上定义可知,产物的理论产量 K 值与理论分压是一定的.三维电极填充了导电粒子,假设填充个数为 N ,其产物 G 为主极板反应产物($G_{\text{主}}$)与 N 个充填粒子产物($G_1 + G_2 + \dots + G_n$)之和.根据图3可知,粒子电流随着粒子间距增大而增加,在电压一定的情况下,充填粒子可使得主极板上电化学反应增加,电流也相应增加.因此,在电流一定的情况下,所需要的主极板电压 U 会降低,主极板产物量一定,同时充填粒子会发生电化学反应生成一定的产物,产物总量相比之前增加.根据能量效率的公式,能效正比于实产物 G ,反比于 Q 及工作电压 U .在电流一定的情况下,产物 G 总量增加,所需工作电压 U 会降低,因此,相比二维电化学反应器能量效率增加.三维电极电化学反应器能效提高主要是充填粒子表面发生电化学反应与主极板表面电化学反应增加的一个综合效应.

3 结 语

a. 三维电极电化学反应器中充填粒子相当于微型电解槽,粒子两端溶液处的电位差即粒子两端开路电压为该电解槽的电解电压.

b. 随主极板电压及粒子大小的增加,粒子两端开路电压增大,粒子电流亦增大.

c. 粒子电极表面发生电化学反应的同时主极板电流增加,综合效应使反三维电化学反应器工作效能提高.

参考文献:

- [1] 刘晓波,何国建.活性炭三维电极法对印染废水的处理研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(3):59-62.
- [2] 高宇,傅教,黄俊.超声波协同电化学氧化降解苯胺的研究[J].化工环保,2003,23(6):318-321.
- [3] 王爱民,曲久辉,姜桂兰.电化学方法降解酸性红 B 研究[J].环境科学,2003,24(2):108-111.
- [4] Stucki S. Anode performance and application[J]. J Appl Electrochem, 1991(21):99-104.
- [5] 熊英健,范娟,朱锡海.三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[J].工业水处理,1998,18(1):5-8.
- [6] Walker G M, Weatherley LR. Fixed bed adsorption of acil dyes onto activabed carbon [J]. Environmental Pollution, 1998,99(1):133-136.
- [7] 谢建治,李博文.三维电极体系工作机理探讨[J].河北农业大学学报,2005,28(2):109-110.
- [8] 张书廷,杜惟玮,谢建治.极板材料对三维电极反应器中电极电位分布形式的影响[J].天津大学学报,2004,37(9):753-758.
- [9] 周集体,杨松,艾尼瓦尔,等.复极性固定床电解槽中粒子电极感应电位研究[J].环境科学与技术,2004,27(6):27-29.
- [10] 周定,汪群慧.复极性粒子群电极作用原理的研究——有效槽数与粒子电极上反应电流的测定方法及其应用[J].哈尔滨工业大学学报,1985(31):1-6.
- [11] 罗劼,汤亚飞,蔡俊雄.三维电极粒子电流测定方法[J].武汉工程大学学报,2011,33(5):67-69.
- [12] 储金字,汪松美,吴春笃.含有机污染物废水电解及机理研究[J].分析与环保,2007,28(5):49-51.

(下转第65页)