

电化学反应器中析气电极的电流分布 模型及实验研究*

陈延禧** 郑 平 沈曼丽 邹永丰

(天津大学应用化学系, 天津 300072)

摘 要 根据质量平衡和槽电压平衡原理, 提出了析气电极电流分布的数学模型。在理论分析中应用了改进的 Bruggman 公式和电极遮盖度系数。采用微机控制的电位测量系统和组合电极实测了电流分布规律及其影响因素。结果表明, 模型计算值与实验值能良好地符合。

关键词 析气电极 电流分布 充气率

1 引 言

电化学反应器中电解析气产生的电流分布不均匀性, 不仅影响电极活性表面的充分利用及电极寿命, 还波及电化学反应器的性能, 如槽电压和能耗。因此, 这一问题的研究在电化学反应工程中具有重要意义。

Sides⁽¹⁾将析气电极的电流分布区分为两类, 即由于电解气泡在电极间不均匀分布造成的宏观电流分布和由于气泡在电极表面附着产生的微观电流分布。

与电化学工程中其它电极相比, 析气电极的电流分布具有以下特点: (1) 一次电流分布不均匀性主要不是由几何因素引起的, 而归因于体相电导率的不均匀。(2) 二次电流分布受电极表面气泡帘的影响, 使电化学极化加大。(3) 与电解液的流体动力学状态(流速、流量等)有密切关系。

Janssen⁽²⁾、Nishiki⁽³⁾和 Martin⁽⁴⁾等曾对析气电极的电流分布进行研究, 国内则迄今未见报道。在以往研究中建立电解液充气率与其影响因素的关联式时, 由于不能准确计算和测量必要的气泡参数及其三维分布, 其理论处理往往只能是近似的。作者新近采用激光衍射法和激光多普勒技术(LDA)对电解气泡大小及上升速度的研究结果^(5,6), 就证明了电解气泡与一般化工过程的气泡因形成机理不同有很大差别。

本文从另一途径, 即电极间微体积元的物流平衡和电化学反应器的槽电压平衡出发, 对局部充气率与电流密度及其它相关因素的关系进行推导, 继而建立包括影响析气电极一次和二次电流分布诸因素的数学模型。同时, 本文采用微机控制的组合电极系统实测了垂直平板析气电极的电流分布。

1992-09-18 收到初稿, 1993-05-10 收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

2 垂直平板析气电极电流分布的数学模型

为建立有关数学模型, 根据实验条件可作以下假设:

- (1) 电解反应的理论分解电压与电极高度无关, 其电流效率也不变, 约为 100%。
- (2) 采用电解液的浓度和流速均较高, 电解析气时的浓度极化可忽略。
- (3) 电解反应的电化学极化处于高过电位区, 其过电位与电流密度的关系符合 Tafel 公式。

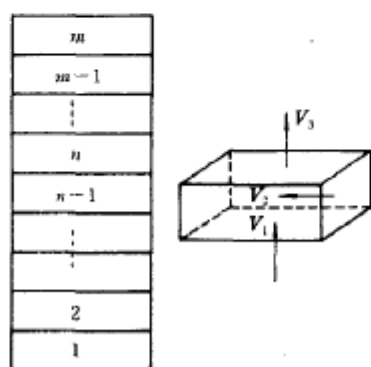


图 1 建模原理图

Fig.1 The principle of modelling

(4) 电解液的充气率是电极高度的一维函数。在垂直电极的其它方向数值相等。

(5) 电解气泡很小⁽⁵⁾, 可忽略电解气泡相对溶液的速度, 即可将气泡与电解液视为单相流⁽⁷⁾。

(6) 电极间流场、温度均匀。

如图 1 所示, 若将垂直平板电极分为 m 个微电极, 则当反应器达到稳态时, 第 n 个微电极的充气率及电流密度不再变化。

与第 n 个微电极对应的体积元中, 电解气体存在以下物流平衡

$$V_3 = V_1 + V_2 \quad (1)$$

因为 $\varepsilon_{n-1} = V_1 / (W_0 + V_1) \quad (2)$

故有 $V_1 = W_0 \varepsilon_{n-1} / (1 - \varepsilon_{n-1}) \quad (3)$

同理 $V_3 = W_0 \varepsilon_n / (1 - \varepsilon_n) \quad (4)$

V_2 可由 Faraday 定律计算

$$V_2 = i_n SRT / (zFp) \quad (5)$$

将式(3)~式(5)代入式(1)整理得到

$$i_n = \frac{1}{A} \left(\frac{\varepsilon_n}{1 - \varepsilon_n} - \frac{\varepsilon_{n-1}}{1 - \varepsilon_{n-1}} \right) \quad (6)$$

式中 $A = SRT / (zFpW_0)$

对于最低的 1 个微电极, 由边界条件

$$\varepsilon_0 = 0 \quad (7)$$

故

$$i_1 = \frac{1}{A} \frac{\varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1} \quad (8)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{Ai_1}{1 + Ai_1} \quad (9)$$

同理可推得

$$\varepsilon_n = \frac{A \sum_{n=1}^n i_n}{1 + A \sum_{n=1}^n i_n} \quad (10)$$

或

$$\varepsilon_n = \frac{A \int_0^h i(h) dh}{1 + A \int_0^h i(h) dh} \quad (11)$$

此即 h 处的第 n 个体积元的充气率与其有关诸因素的关系式。

对于每一微电极与对应的辅助电极均可建立槽电压方程

$$U = E_{分} + \Delta\varphi_A + \Delta\varphi_K + U_L + U_m + U_D \quad (12)$$

其中关键的一项, 即溶液的欧姆压降为

$$U_L = i_n \rho_n \Delta \quad (13)$$

电化学文献中常采用 Bruggman 公式计算充气电解液的电导率, 即

$$\chi = \chi_0 (1 - \varepsilon)^{3/2} \quad (14)$$

作者近期研究发现⁽⁸⁾, 对于充气率相同, 但气泡大小不同的气液体系, 式(14)应予校正。因为气泡愈小, 导电截面减小得愈多。改用式(15), 即

$$\chi = \lambda \chi_0 (1 - \varepsilon)^{3/2} \quad (15)$$

式中, λ 值与电解气泡的 Sauter 直径有关, 其值在 0.8~1.2 之间。若令 $\lambda' = 1/\lambda$, 可得到

$$\rho_n = \lambda' \rho_0 (1 - \varepsilon_n)^{-3/2} \quad (16)$$

$$U_L = i_n \Delta \lambda' \rho_0 (1 - \varepsilon_n)^{-3/2} \quad (17)$$

在计算电化学极化时, 考虑气泡在电极表面的附着, 可引入遮盖度 δ , 它与多种因素有关⁽⁹⁾, 通常, $0.1 < \delta < 0.5$ 。 δ 的引入, 反映了气泡附着导致真实电流密度及过电位的增加

$$\Delta\varphi = a + b \lg \frac{i}{1 - \delta} \quad (18)$$

若采用 Hine 的近似公式⁽¹⁰⁾ 计算 U_D , 则

$$U_D = i_n (\rho_0 d + \frac{k^2}{2} d^2) \quad (19)$$

由于金属电极本身具有很高的电导率, $U_m = 0$ 。这样, 就可将上述几项代入式(12)后得到槽电压

$$U = E_{分} + (a_A + a_K) + (b_A + b_K) \lg \frac{i}{1 - \delta} + i_n \rho_0 \lambda' \Delta (1 + A \sum_{n=1}^n i_n)^{3/2} + i_n (\rho_0 d + \frac{k^2}{2} d^2) \quad (20)$$

对于 m 个微电极, 均可建立相似的槽电压方程, 它们构成 m 个非线性方程组。其约束条件为

$$\sum_{n=1}^m i_n \cdot S = I \quad (21)$$

$$\text{即} \quad W \int_0^H i(h) dh = I \quad (22)$$

求解上述方程组中的 i_n 值, 即电极不同高度的电流分布。可以采用多种迭代法求得上述非线性方程组的数值解^[8]。

3 实验方法

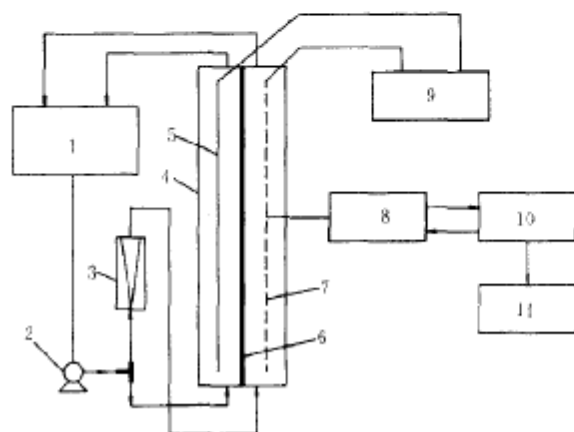


图 2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup

- 1—电解液贮槽; 2—磁力泵; 3—流量计;
4—板框式实验电解池; 5—辅助电极; 6—隔膜;
7—研究电极; 8—模数转换器; 9—直流电源;
10—单板机; 11—打印机

实验装置由板框式组合电极电解池、电解液系统、电流分布的微机快速测量及数据采集系统 3 部分组成, 如图 2 所示。以有机玻璃板加工的板框式组合电解池包括电极基板、板框 (可形成不同极距)、隔膜 (Nafion901 膜及聚丙烯膜)、端板等。其尺寸为 100mm × 400mm。组合电极的总数可为 40 或 20 片, 面积为 1~2cm²。在研究电解析 H₂ 或析 O₂ 时, 采用纯镍为研究电极, KOH 溶液为电解液。在研究电解析 Cl₂ 时, 则采用 DSA 阳极和 NaCl 电解液。辅助电极皆用镍电极。所有溶液皆以分析纯试剂和蒸馏水配制。

电解液系统包括 D-10 磁力泵、ZBL-10 转子流量计及兼具气液分离和热交换作用的液槽。

研究电极的电流分布通过与组合电极连接的采样电阻, 将电流讯号转换为电压讯号, 再经 A-D 转换送入单板机。后者控制前者的工作, 并对数据处理后, 由打印机输出。

模型的数值计算由 IBM-XT 微机完成。

每次测试前, 需进行 30min 预电解, 使系统达到稳态。

4 试验结果及模型的验证

4.1 电流分布均匀性的表征

本文采用无量纲参数 B 和 B_m 表示电极表面某点及整个电极表面电流分布的均匀性, 即

$$B = i_x / \bar{i} \quad (23)$$

$$B_m = (i_{\max} - i_{\min}) / \bar{i} \quad (24)$$

在研究垂直平板电极表面电流密度的分布时, 采用无量纲的特征高度 X

$$X = h / H \quad (25)$$

4.2 电解电流对电流分布的影响

一些文献将电解电流对电流分布的影响直接表示为 $I \sim B$ 关系。由于电解析气效应与电化学反应器的空间体积有关, 上述关系缺乏参考价值。为此本研究改用按电化学反应器体积 (与电解液体积近似相等) 计算的体积电流密度反映这一影响。图3为按模型计算的在不同 i_v 下的 $B \sim X$ 曲线。可以看出, 在一定区间, 随着电解电流的增大, 析气电极表面电流分布的不均匀性增大。这是由于析气量及充气不均匀性增大所致。表1为4种电流下的 B_m 值。

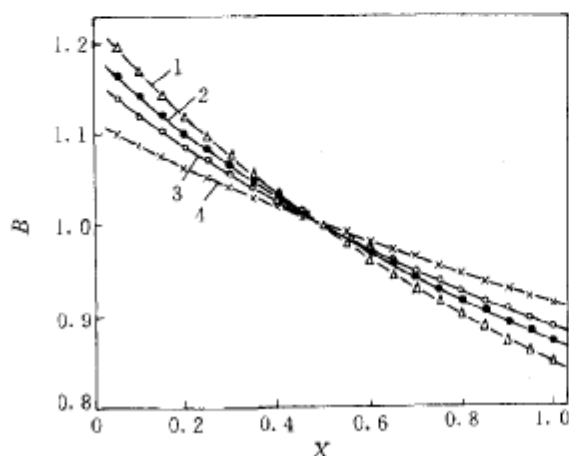


图3 模型计算电解电流对电流分布的影响

Fig.3 The effect of electrolytic current on current distribution

(7.2% KOH 中析 H_2 , $\Delta = 7\text{mm}$, $W_0 = 40\text{L/h}$)

$i_v / \text{A} \cdot \text{L}^{-1}$: 1—19.5; 2—32.5

3—45.5; 4—58.5

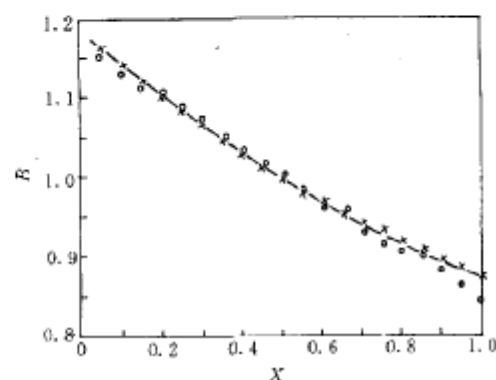


图4 电流分布的模型计算值与实验值

Fig.4 Modelling data and experimental data of current distribution

(7.2% KOH 中析 H_2 , $\Delta = 7\text{mm}$,

$W_0 = 40\text{L/h}$, $i_v = 45.5\text{A/L}$)

× 计算值; ○ 实验值

表1 i_v 对 B_m 的影响

Table 1 The effect of i_v on B_m

$i_v / \text{A} \cdot \text{L}^{-1}$	19.5	32.5	45.5	58.5
B_m	0.188	0.251	0.291	0.343

应该注意, 电解气泡不同于一般化工过程通过孔板喷嘴产生的气泡, 其极限充气率较低⁽¹¹⁾, 因此电解电流的影响, 在达到 ε_m 后会变小。

图4表明电流密度的模型计算值与实验值在大部分区间吻合。在出口附近由于流场关系, 充气率偏高, 因此实验值较低。

4.3 电解液流量对电流分布的影响

图5和图6表明, 当电解电流即析气速率和体积电流密度一定时, 增大电解液流量, 将使溶液的充气率降低, 电极表面的电流分布将更为均匀。

4.4 电解液浓度对电流分布的影响

电解液浓度对电流分布的影响主要可归因于溶液电导率的变化。实验结果和模型计算都表明, 电解液浓度提高后, 电导率相应提高, 析气电极的电流分布趋于均匀, B_m 值减小 (见图 7、图 8)。

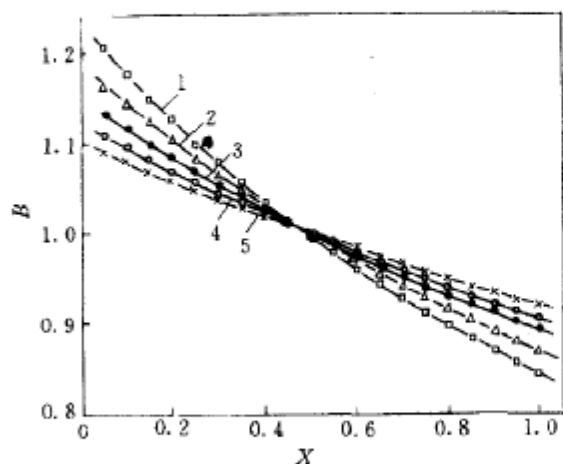


图 5 实测电解液流量对电流分布的影响

Fig.5 The effect of volumetric electrolyte flow rate on current distribution

(7.2% KOH 析 H_2 , $\Delta = 7\text{mm}$, $i_v = 45.5\text{A/L}$)

$W_o / \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$: 1—100; 2—80; 3—60; 4—40; 5—20

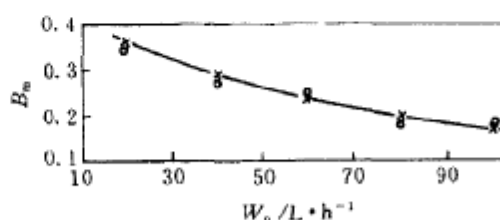


图 6 电解液流量对 B_m 的影响

Fig.6 The effect of volumetric electrolyte flow rate on B_m

flow rate on B_m

(7.2% KOH 中析 H_2 , $\Delta = 7\text{mm}$, $i_v = 45.5\text{A/L}$)

× 计算值; ○ 实验值

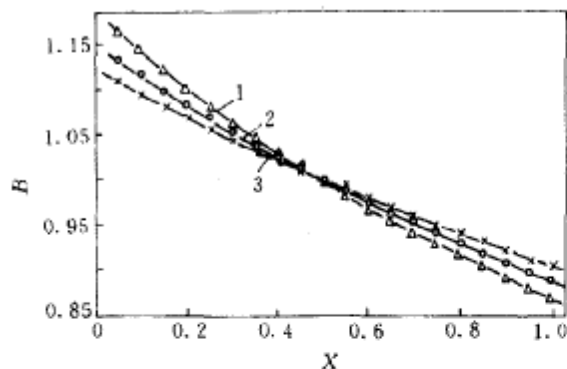


图 7 模型计算电解液浓度对电流分布的影响

Fig.7 The effect of electrolyte concentration

on current distribution

($\Delta = 7\text{mm}$, $W_o = 40\text{L/h}$, $i_v = 45.5\text{A/L}$, 电解析 H_2)

$\chi / \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$: 1—22.5; 2—42.5; 3—53.0

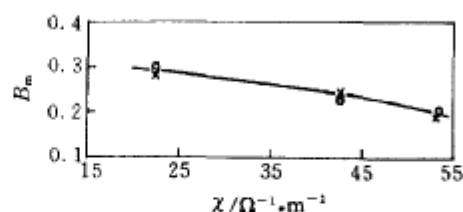


图 8 电解液浓度对 B_m 值的影响

Fig.8 The effect of electrolyte

concentration on B_m

($\Delta = 7\text{mm}$, $W_o = 40\text{L/h}$, $i_v = 45.5\text{A/L}$, 电解析 H_2)

× 计算值; ○ 实验值

当电解电流一定时, 若电解反应的电流效率不随浓度变化, 应该具有相同的析气速率, 而反应器内溶液的充气率及其分布亦不应发生变化。因此按 Bruggman 公式计算, 在电极高度方向, 溶液电导率的相对关系应无重大影响。然而在槽电压平衡方程中, 溶液欧姆压降一项的相对比例会减小, 因此其不均匀性对电流分布的影响将降低。如果电解液浓度变化的其它影响, 如对析气效率、电解气泡的大小及上升速度等影响不容忽视时, 浓度

与电流分布的关系将复杂化。

5 结 论

1. 基于物流平衡和槽电压平衡建立的析气电极电流分布的数学模型, 可用于计算垂直平板析气电极的电流分布。

2. 在研究电化学反应器的体积电流密度、电解液流量、电解液浓度对电流分布的影响时, 数学模型的计算值与实验值能较好地吻合。

符 号 说 明

a — Tafel 常数, V	U_m — 第 1 类导体的压降, V
B — 电流密度的相对分布	V_1 — 单位时间进入体积元的气体体积, m^3
B_m — 电流分布的不均匀性指标	V_2 — 单位时间电解析气的体积, m^3
b — Tafel 斜率, V	V_3 — 单位时间由体积元流出的气体体积, m^3
d — 隔膜厚度, m	W — 电极宽度, m
$E_{分}$ — 理论分解电压, V	W_o — 电解液的体积流量, L/h
F — 法拉第常数, $A \cdot s / mol$	X — 电极上某点的特征高度
H — 整个电极高度, m	z — 电极反应得失电子数
h — 电极上某点的高度, m	Δ — 电极间距离或电极与隔膜的距离, m
I — 总电解电流, A	δ — 电极表面的遮盖度
i_x — 局部电流密度, A / m^2	ε — 电解液的充气率
$\bar{i}$ — 平均电流密度, A / m^2	ε_m — 极限充气率
i_{max} — 最大电流密度, A / m^2	λ — Bruggman 公式中的校正因子
i_{min} — 最小电流密度, A / m^2	ρ — 电解液的电阻率, $\Omega \cdot m$
i_v — 体积电流密度, A / L	$\Delta\phi$ — 电极反应的过电位, V
k — 比例常数	$\Delta\phi_A$ — 阳极过电位, V
m — 组合电极数目	$\Delta\phi_K$ — 阴极过电位, V
n — 组合微电极中的某一个电极	χ — 充气后电解液的电导率, $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
p — 气体压力, Pa	χ_o — 未含气泡的电解液的电导率, $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
S — 每一组合电极的面积	
R — 气体常数, $J / (K \cdot mol)$	
T — 电解液绝对温度, K	
U — 槽电压, V	
U_D — 隔膜压降, V	
U_L — 电解液欧姆压降, V	

参 考 文 献

- 1 Sides P J. Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 18. New York: Plenum Press, 1986. 330~331
- 2 Janssen L J J, Bongenaar-Schlenter B E. J of Applied Electrochem, 1985, 15:657~667

- 3 Nishiki Y, Aoki Koichi. *J of Applied Electrochem.* 1986, 16:615~625
- 4 Martin A d, Wragg A A. *J of Applied Electrochem.* 1989, 19:657~667
- 5 陈延禧, 沈曼丽, 陈艳英. *化学学报*. 1992, 50: 967~972
- 6 陈延禧, 沈曼丽, 刘金玉等. 第 6 届全国电化学会议论文集. 天津: 天津大学, 1992, A22
- 7 Kuhn M, Kreysa G. *J of Applied Electrochem.* 1989, 19:678
- 8 郑平. 电化学反应器中析气效应的研究. [学位论文]. 天津: 天津大学, 1992
- 9 Janssen L J J, Sillen C W M. *Electrochimica Acta*. 1984, 29:633~642
- 10 方度, 蒋兰芬, 吴正德. *氯碱工艺学*. 北京: 化工出版社, 1992, 142
- 11 Kreysa G, Kuhn M. *J of Applied Electrochem.* 1985, 15: 517~526

MATHEMATICAL MODELLING AND EXPERIMENTAL STUDY OF CURRENT DISTRIBUTION FOR GAS-EVOLVING ELECTRODE IN ELECTROCHEMICAL REACTORS

Chen Yanxi, Zheng Ping, Shen Manli and Zou Yongfeng

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A mathematical model of secondary current distribution for the gas-evolving electrode is presented on the basis of mass balance and voltage balance. A modified Bruggman equation and the degree of electrode screening are used in the theoretical analysis. The current distribution and the factors affecting the distribution are determined experimentally with the segmented electrode method and a computer controlled voltage measurement system. The curves computed with the model show good agreement with experimental results.

Keywords gas-evolving electrodes, current distribution, void fraction of gas