

# 膜电解硫酸钠再生酸的研究

朱云, 郭淑仙

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 用膜电解的方法分解硫酸钠, 试验进行了电解硫酸钠的阴极、阳极材料选择, 研究了硫酸钠浓度和氢氧化钠浓度对电解的影响, 测定了电解硫酸钠的槽电压组成, 找到较好的电解条件. 在  $[Na_2SO_4] = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $[NaOH] = 0.5 \text{ mol/L}$ , 铅合金阳极、镍阴极的条件下, 膜电解硫酸钠的分解电压为 3.4 V.

**关键词:** 膜电解; 硫酸钠; 再生酸

**中图分类号:** TF111.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)03-0009-03

## Study on Acid Regeneration of Sodium Sulphate Solution by Membrane-Electro-Decomposition

ZHU Yun, GHO Shu-xian

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** By means of membrane-electro-decomposition of sodium sulphate, the tests on selecting electrode materials are made. The effects of concentrations of sodium sulphate and sodium hydroxide on electro-decomposition are studied. The voltage in membrane-electrolysis of sodium sulphate solution is tested and the better electrolysis conditions are found. The voltage of sodium sulphate with membrane electro-dialysis is 3.4 V on condition of  $[Na_2SO_4] = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $[NaOH] = 0.5 \text{ mol/L}$ , lead as anode and nickel as cathode 3.4 V.

**Key words** membrane electroanalysis; sodium sulphate; acid regeneration

### 0 引言

膜电解硫酸钠再生酸课题是基于我国大型氧化镍矿——云南元江镍矿进行原矿堆浸时存在的问题而提出. 该问题之一是酸耗高 (每吨镍耗硫酸 60 t); 之二是伴生的镁在浸出时生成硫酸镁数量很大 (每吨镍产出约 40 t 硫酸镁), 没有销路. 鉴于氯碱工业膜电解技术已经成熟<sup>[1,2]</sup>, 把氯碱行业的膜电解应用于硫酸镁分解, 提出利用阳离子交换膜电解硫酸钠溶液得到氢氧化钠和硫酸, 硫酸返回浸出矿石, 氢氧化钠与硫酸镁反应生成氢氧化镁的方法. 氢氧化镁有比较好的市场, 这可解决硫酸镁的销路问题, 生成的酸返回浸出, 降低浸出镍矿的酸耗和环境污染, 增加经济效益, 对于元江镍矿的开发具有重要意义. 本文研究膜电解硫酸钠的规律.

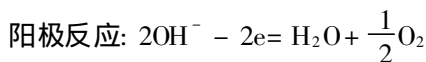
### 1 实验方法及原理

用阳离子膜把电解槽分为阴极室和阳极室, 各自装有阳极板和阴极板, 阳极室中充满硫酸钠溶液, 阴极室中充满水或 NaOH 溶液, 在直流电场作用下钠离子透过阳离子膜进入阴极室, 结果阴极室的 NaOH 浓度不断增高, 阳极室的  $H_2SO_4$  浓度不断增高. 最终得到少量硫酸钠和大量  $H_2SO_4$  的溶液, 返回浸出. 较高浓度的 NaOH 溶液用于与  $MgSO_4$  溶液反应生成  $Mg(OH)_2$  产品. 实验装置示于图 1 所示.

阳离子膜电解的基本原理是: 由于膜体固定基带有负电荷离子, 阳离子膜可选择性地透过阳离子.<sup>[3]</sup> 在电极上发生的反应如下:

收稿日期: 2005-05-16 基金项目: 云南省科学基金项目 (项目编号: 2003E0020M).

第一作者简介: 朱云 (1962~), 男, 教授. 主要研究方向: 稀贵金属提取. E-mail: zhuyun202@sina.com



从而阳极室的 pH 不断下降, 阴极室的 NaOH 不断富集。

在电解槽中有以下作用<sup>[4]</sup>: 电解:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  离子分别在阴阳极板上放电; 反离子迁移:  $\text{Na}^+$  离子的迁移, 离子迁移的方向与浓度梯度方向相反; 同名离子的迁移:  $\text{OH}^-$  离子的迁移, 其迁移的方向与浓度梯度方向相同。

由于唐南平衡使离子交换的选择透过性不可能达到 100%; 电渗失水: 离子的迁移实际上是水合离子的迁移, 因此在离子透过膜迁移时必然同时引起水的流失; 渗析: 电解质离子因为浓度差透过膜的现象;

渗透: 水透过膜的现象; 渗漏: 溶液透过膜; 极化. 在硫酸钠电解过程中前两个过程是主要过程。

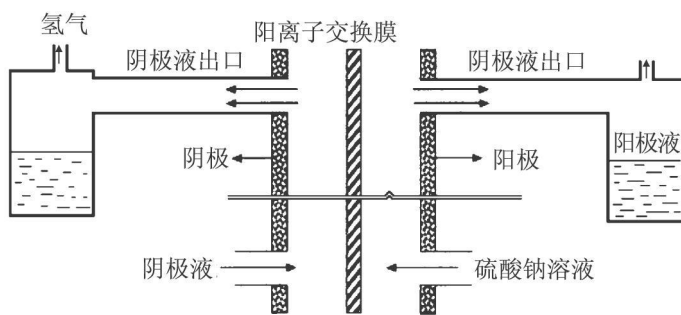


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipments

## 2 试验及结果

本实验所用的膜为美国杜邦公司生产的全氟磺酸-羧酸离子交换膜, 牌号是 N-900-TX. 为了使离子膜能够长期稳定地保持较高的电流效率和较低的槽电压下电解, 进行了电极材料、电解液浓度、槽电压组成的试验 (固定电流密度  $500\text{A}/\text{m}^2$ ).

### 2.1 电解电极材料的选择

电极材料对电解的槽电压有很大影响. 离子膜生产烧碱用的阳极材料为钛镀铱的复合材料. 对于硫酸体系, 用铅合金就能满足要求, 且价格低廉, 故试验采用钙铈银铅合金板作为阳极. 也对比过钛镀铱的复合材料和不锈钢, 二者的电极过电位比铅合金板分别高出 1V 和 4V, 且材料本身价格高, 不采用。

阴极材料对电极过电位的影响也很大. 离子膜生产烧碱用的阴极材料为普通 A3 钢. 在硫酸钠膜电解中, 由于有少量的硫酸根离子的渗透, 阴极区 A3 钢的钝化很快, 过电位很大  $\sim 3\text{V}$ . 有希望的阴极材料为铂、钯复合材料, 不锈钢和镍合金. 试验对比了几种阴极材料, 如图 2 所示 (阳极为铅合金,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1.5\text{mol/L}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.5\text{mol/L}$ , 温度  $50^\circ\text{C}$ ).

可见, 膜电解过程随着电解时间的延长, 槽电压增加; 2 min 时有一个拐点, 这是膜电积体系未建立平衡; 8 min 后膜电积体系建立了平衡, 槽电压趋于平稳. 铂、钯复合材料阴极的槽电压最低, 为 3.08 V. 不锈钢阴极的槽电压最高, 为 6.8 V. 镍合金阴极的槽电压也很低, 为 3.38 V, 与铂、钯复合材料接近, 但价格很低, 是良好的阴极材料。

### 2.2 不同电解液浓度的电解

电解液的浓度对硫酸钠膜电解的槽电压有影响, 试验研究了阳极室硫酸钠浓度、阴极室氢氧化钠浓度及阳极室加酸的槽电压。

#### 1) 不同硫酸钠浓度对硫酸钠膜电解槽电压的影响

不同硫酸钠浓度对硫酸钠膜电解槽电压的影响如图 3 所示. 阴极液 NaOH:  $0.1\text{mol/L}$ , 溶液量: 1000 mL, 进液初始温度为  $55^\circ\text{C}$ , 进入阳极室为  $50^\circ\text{C}$ . 电解 30 min 后停止, 极板

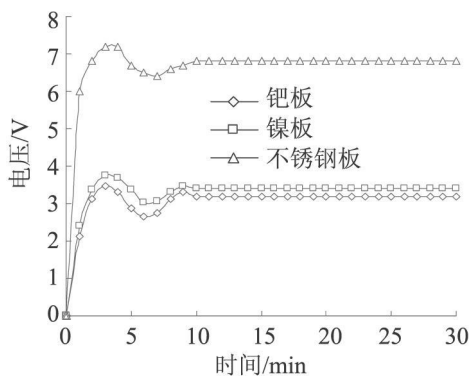


图2 几种阴极材料进行硫酸钠电解的槽电压  
Fig.2 The electro decomposition voltage of different materials in sodium sulphate solution

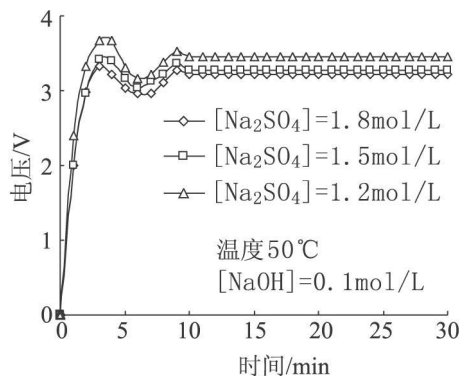


图3 硫酸钠浓度对电解的影响  
Fig.3 The effect of sodium sulphate concentration on electro decomposition

有效面积为  $0.028 \times 0.222 = 0.00622 \text{ m}^2$ . 温度  $50^\circ\text{C}$ , 初始氢氧化钠浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ , 氢氧化钠浓度增量为  $0.062 \text{ mol/L}$ , 槽电压为  $3.3 \sim 3.5 \text{ V}$ .

2) 不同氢氧化钠浓度对硫酸钠膜电解槽电压的影响不同氢氧化钠浓度对硫酸钠膜电解槽电压的影响如图 4 所示. 初始硫酸钠浓度为  $1.8 \text{ mol/L}$ , 溶液量:  $1000 \text{ mL}$ , 进液初始温度:  $55^\circ\text{C}$ , 进入阳极室为  $50^\circ\text{C}$ , 电解  $30 \text{ min}$  后停止, 极板有效面积为  $0.00622 \text{ m}^2$ . 温度  $50^\circ\text{C}$ , 初始硫酸钠浓度为  $1.8 \text{ mol/L}$ , 氢氧化钠浓度增量为  $0.061 \text{ mol/L}$ , 槽电压为  $3.3 \sim 3.4 \text{ V}$ .

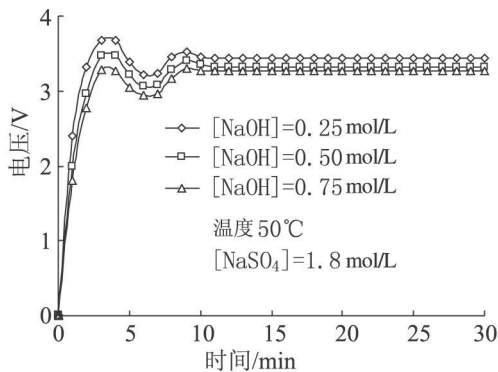


图4 氢氧化钠浓度对电解的影响  
Fig.4 Effect of sodium hydroxide concentration on electro decomposition

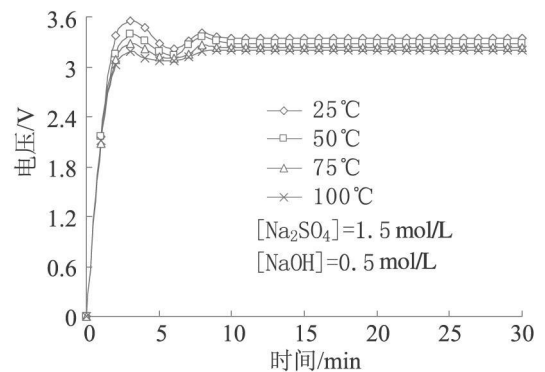


图5 温度对硫酸钠膜电解的影响  
Fig.5 Effect of temperature on electro decomposition of sodium sulphate

### 2.3 不同温度下的电解

温度升高, 离子扩散加快, 硫酸钠膜电解的极化降低, 槽电压稳定. 温度对硫酸钠膜电解槽电压的影响见图 5 初始硫酸钠浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$ , 初始氢氧化钠浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$ , 氢氧化钠浓度增量为  $0.058 \text{ mol/L}$ .

由图 5 可见, 温度升高膜电解开始时的拐点趋于平缓, 膜电积体系很快建立平衡, 槽电压降低, 但温度对硫酸钠膜电解槽电压的影响很小. 一方面, 温度升高增加了硫酸钠的溶解度, 并能稳定电解的槽电压. 在  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  下, 开始的槽电压波动变缓. 另一方面, 温度高, 膜的使用寿命降低, 温度不能过高. 氯碱工业在  $80^\circ\text{C}$  下电解, 供硫酸钠膜电解参考.

### 2.4 电解的槽电压构成

硫酸钠膜电解的槽电压降由硫酸钠分解电压 (包括理论分解电压和超电压)、膜电压降、电解质电压降和接触电压降组成. 找出各部分的压降对降低槽电压具有重要意义. 试验测定了在电流密度为  $500 \text{ A/m}^2$  的条件下的硫酸钠分解电压为  $1.48 \text{ V}$ , 膜电压降  $1.58 \text{ V}$ , 电解质电压降  $0.11 \text{ V}$  (阴极液电压降  $0.05 \text{ V}$ , 阳极液电压降  $0.06 \text{ V}$ ), 接触电压降  $0.05 \text{ V}$ , 槽电压降为  $3.22 \text{ V}$  (总压降). 由此可知, 膜电压降占到总电压降的很大部分, 寻找电压降低的膜是降低硫酸钠膜电解能耗的主要途径.

## 3 结论

实验表明, 硫酸钠进行膜电解工艺可行, 在电流密度为  $500 \text{ A/m}^2$  的条件下电解的槽电压降为  $3.3 \sim 3.4 \text{ V}$ , 槽电压降与氯碱工业的相近, 但电流密度远比氯碱电解低. 可喜的是硫酸钠膜电解的极板和防腐都比氯碱工业的易解决, 有很好的工业化前景.

选择适当的硫酸钠浓度 ( $1.5 \text{ mol/L}$ )、阴极液氢氧化钠的浓度 ( $0.5 \text{ mol/L}$ ) 及极板材料 (铅合金阳极, 镀镍阴极) 可降低槽电压, 稳定电解.

### 参考文献:

- [1] 王伟红, 邢家悟, 离子交换膜技术在氯碱行业的应用与发展 [J]. 膜科学与技术, 2002 (6): 54-58
- [2] 程殿彬, 陈伯森, 施孝奎. 离子膜制碱生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998 30-162
- [3] BARTHA L, LASSNE E, SCHUBERT W D, et al The Chemistry of Non-Sag Tungsten [M]. Kidlington, Oxford Elsevier Science Ltd 1995 45-54
- [4] 张启修, 张传福, 离子交换膜分离技术在冶金中的应用 [J]. 膜科学与技术, 2001 (2): 37-42