

# 废盐酸电解回用技术研究

王 琴, 孙根行, 孙安妮

(陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用隔膜电解法对低浓度盐酸废水进行电解回用实验研究, 分别讨论了电流密度、电解液流量、电解液浓度、温度以及电解时间对槽电压和电流效率的影响, 并得出槽电压最敏感因素为电流密度, 电流效率最敏感因素为电解液流量。最佳工艺水平为: 流量 8 mL/min, 电流密度 0.2 A/cm<sup>2</sup>, 电解液为质量分数 7% 的 HCl 与 NaCl 的混合液, 电解温度 70℃; 并分析了槽电压与电流密度的关系以及电解流出液中游离氯的含量与电流密度和电解液浓度之间的关系。为废盐酸资源化利用提供了一种新思路和新方法。

**关键词:** 废盐酸; 电解法; 回用; 电流效率; 槽电压; 氯化聚乙烯

**中图分类号:** X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)03-0052-03

## Study on reuse of waste hydrochloric acid by electrolysis

WANG Qin, SUN Gen-xing, SUN An-ni

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The reuse of waste hydrochloric acid with low concentration by diaphragm electrolysis is studied. The effects of current density, electrolyte flow rate, electrolyte concentration, temperature and electrolysis time on cell voltage and current efficiency are discussed respectively. The results show that the most sensitive factor on cell voltage is current density, while the most sensitive factor on current efficiency is electrolyte flow. The optimal process conditions are as follows: 8 mL/min of the flow, 0.2 A/cm<sup>2</sup> of current density, 7% HCl and NaCl mixed solution as electrolyte concentration, 70℃ of electrolysis temperature. The relationship between cell voltage and current density and the relationship of free chlorine content with current density or electrolyte concentration are analyzed. The reuse method provides a new thought and method for resource utilization of waste hydrochloric acid.

**Key words:** waste hydrochloric acid; electrolysis; reuse; current efficiency; cell voltage; CPE

废盐酸是在化工、冶金、机械等行业生产过程中形成的浓度低、含杂质、回收利用率低的一类污染物。由于其浓度低, 无法回用, 具有强烈的腐蚀性, 直接排放不仅造成资源浪费, 还会对环境造成一定的影响<sup>[1]</sup>。目前废盐酸回收与资源化技术分 2 类, 其一是针对钢铁生产(或加工)行业开展的研究与实践, 主要是喷雾焙烧法、萃取法与蒸发法<sup>[2-5]</sup>; 其二是氯化聚乙烯(CPE)、聚氯乙烯(PVC)及异氰酸酯类企业产生的不含亚铁离子且纯度较高的稀盐酸, 主要采用蒸发浓缩法进行回收<sup>[6-7]</sup>。然而由于水的潜热很大, 稀盐酸蒸发浓缩能耗太高, 从经济上讲没有回收价值, 此外设备腐蚀严重也是其未能实际运行下去的一个主要原因。笔者针对氯碱工业中 CPE 生产所产生的废盐酸研究一种新的废盐酸回用技术, 采用氯碱工业中的滤压式电解槽对 HCl 进行电解, 生成的 Cl<sub>2</sub> 可以直接进入化工合成流程。电解法虽然耗电量大, 但以纯度较高的稀盐酸替代水溶解食盐进行电解制备氯气, 减少了纯水的用量, 产生的 Cl<sub>2</sub> 回用于化工生产, 可以实现资源的循环利用。

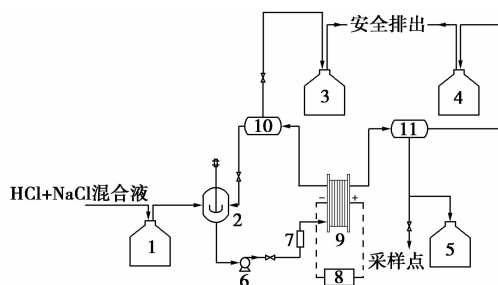
## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

实验中所用试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。HYK10-150S 直流稳定电源; DT-830B 电压表; HL-3 恒流泵; 722N 可见分光光度计。

### 1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 电解槽用有机玻璃制作,



1—混合电解液储槽; 2—混合液循环储槽; 3—阴极气体吸收槽;  
4—阳极气体吸收槽; 5—阳极液储槽; 6—恒流泵; 7—转子  
流量计; 8—直流电源; 9—电解槽; 10、11—气液分离器

图 1 电解实验工艺流程图

收稿日期: 2010-11-16

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目基金(2010JK449); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 王琴(1984-), 女, 硕士生, jane2010edu@163.com; 孙根行(1963-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事废水资源化研究, 通讯联系人, sungenxing@sust.edu.cn。

槽型为滤压式电解槽,外径为 70 mm 的圆柱形结构,电极为石墨电极,形状尺寸均与电解槽配套,隔膜采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维膜。电解液通过恒流泵从电解槽阴极室底部进入,反应后的电解液和生成的气体从电解槽上方一起通过导流管分别排出,经过气液分离器后,循环回用或者安全处理。

### 1.3 分析项目与检测方法

游离氯用分光光度法测定,槽电压用电压表测定,氯的电流效率采用碘量法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度的影响

为了研究电流密度对槽电压与电流效率的影响,根据氯碱工业指标分别取了 5 个水平进行实验,从图 2 可以看出,槽电压随电流密度增加而明显升高,趋势接近线性关系。而电流效率则随着电流密度增加,呈先升高后降低的趋势。由于电解液为 HCl 与 NaCl 混合液,电导率大,适当增大电流密度使单位面积上电流增大,电解反应更加充分,电流效率提高。但是当电流密度过大,会导致产生的气体来不及从极板表面离开,从而使得电解液不能充分与极板接触,反而使电流效率降低。

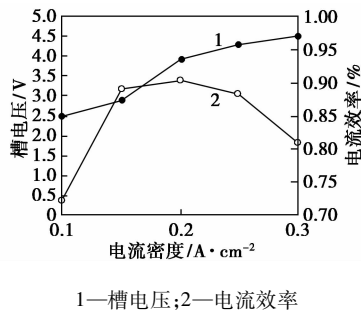


图 2 电流密度对槽电压与电流效率的影响

### 2.2 流量的影响

考察流量对槽电压和电流效率的影响,将流量分别控制在 2、4、8、10、12 mL/min 进行测定,结果如图 3 所示。在相同电流密度下,随着流量的增加,槽电压降低,电流效率逐渐增加。这是因为流量太小

反应器的传质效率低,增大流量会使阳极表面  $\text{Cl}^-$  浓度增大,传质效率提高,从而使电流效率提高,槽电压降低<sup>[8]</sup>。但是流量过大会使盐酸的电解率降低,能耗增大。因此要根据实际需要选取合理的流量。

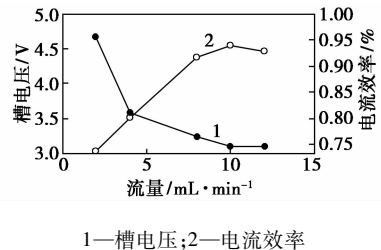


图 3 流量对槽电压与电流效率的影响

### 2.3 浓度的影响

图 4 为电解液浓度对槽电压和电流效率的影响,根据 NaCl 的溶解度,配置不同浓度的 HCl 与 NaCl 混合电解液,该混合液为饱和溶液,溶液的配置方法如表 1 所示。

表 1 混合电解液配比

混合液	HCl 的质量分数/%				
	3	5	7	9	11
氯化钠质量/g	262.79	229.50	195.62	161.05	125.95
浓盐酸体积/mL	73.97	124.54	175.96	228.46	281.76
加水后总体积/mL	1000	1000	1000	1000	1000

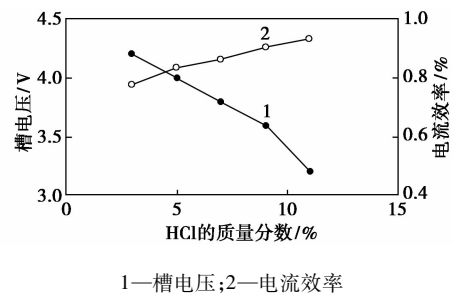


图 4 电解液浓度对槽电压与电流效率的影响

槽电压随着电解液浓度增大而降低,且降低的趋势接近线性;电流效率随着电解液浓度增大而线性增大。这一方面是由于浓度增加电导率增大,

(上接第 51 页)

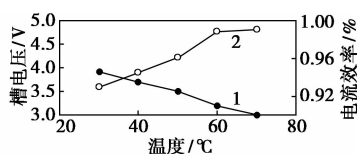
[7] 陆洪彬,陈建华,冯春霞,等. 新型太阳热反射隔热涂料的研制[J]. 太阳能学报,2008,29(12):1522-1527.  
 [8] 裴润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京:化学工业出版社,1982:105-107.  
 [9] 辛忠,吴军,戴干策. 液相化学沉积法制备云母钛珠光颜料[J]. 华东理工大学学报,1997,28(3):332-338.

[10] 孙文强,曾辉,牛兰刚,等. 耐高温复合材料用玻璃纤维表面处理研究(1)—酸碱刻蚀处理的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2000(1):33-35.  
 [11] Leu C, Wu Z, Wei K. Synthesis and properties of covalently bonded layered silicates/polyimide (BTDA-ODA) nanocomposites [J]. Chemistry of Materials,2002,14(7):3016-3021. ■

电流效率提高;另一方面就如前所述,阳极表面  $\text{Cl}^-$  浓度增大,使氧的副反应发生的可能性降低,从而使槽电压降低,电流效率升高。

## 2.4 温度的影响

通过改变电解液温度进行实验,得出温度对于槽电压与电流效率的影响,从图5可以看出提高电解液温度会使槽电压降低,电流效率增大,这是由电化学反应动力学决定的<sup>[9]</sup>。温度升高使电解液的电导率增大,电解反应在极板上容易进行,反应消耗的能量减少。由于电导率的增大,使得氧副反应发生的机率减小,从而使电流效率得到很大的提高。同时槽温升高使得  $\text{Cl}_2$  在阳极液中的溶解度降低,减少了副反应的发生。



1—槽电压;2—电流效率

图5 温度对槽电压与电流效率的影响

## 2.5 敏感性分析

分别讨论了各影响因素与电流效率和槽电压的关系后,对于各影响因素的敏感性进行分析。从表2可知,对于电流效率贡献率最大的是电解液流量,而对于槽电压贡献率最大的是电流密度。

表2 各影响因素对电流效率和槽电压的贡献率

	电流密度	流量	电解液浓度	温度
对电流效率的贡献率/%	0.2873	0.4761	0.1211	0.1155
对槽电压的贡献率/%	0.4796	0.3165	0.0815	0.1224

## 2.6 电流密度与槽电压的关系

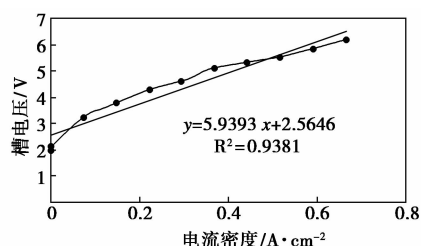


图6 槽电压与电流密度的关系

如图6所示,随着电流密度的提高槽电压也随之升高,但同时从电压降转化而来的热量也增多,使得槽温升高,这有利于降低  $\text{Cl}_2$  在电解液中的溶解度,提高电流效率。槽电压由4部分组成,见式(1)。

$$V = V^0 + \eta_+ + |\eta_-| + \Sigma IR \quad (1)$$

式中  $V^0$  表示理论分解电压,  $\eta_+$  和  $\eta_-$  分别表示阳极过电位和阴极过电位,  $\Sigma IR$  表示电解槽各部分的欧姆电压降总和<sup>[10]</sup>。因此提高电压效率最主要的是降低电极过电位和电解槽欧姆电压降。该实验的电解液是饱和溶液,因此电导率很高,电压降相对较低,实验的主要电压降来自电极和膜。

## 3 结语

通过实验研究得出 HCl 和 NaCl 混合液电解的最佳工艺条件为:流量 8 mL/min, 电流密度 0.2 A/cm<sup>2</sup>, 电解液为质量分数 7% 的 HCl 与 NaCl 混合液, 电解温度 70°C。对于电流效率影响最显著的因素是电解液流量, 槽电压的最主要影响因素是电流密度。

电解反应开始 90 min 以后槽电压稳定, 电解反应处于正常稳定循环状态, 此时电解液出口游离氯含量稳定, 欧姆电压降主要来自电极和膜电阻。在混合电解液中, 氯化钠主要起增强溶液电导率的作用, 不参与电解反应。此外氯化钠的存在使得  $\text{H}_2\text{O}$  不会参与电解, 在阳极室发生副反应产生  $\text{O}_2$  的量很小, 从而减小了阳极的腐蚀速度。

## 参考文献

- [1] 周能芹, 陈小强, 黄天澄, 等. 氯化聚乙烯生产废水循环利用实例[J]. 污染防治技术, 2009, 22(4): 124-127.
- [2] 洪运涛, 乔梁, 刘新华. Ruthner-喷雾焙烧法废盐酸再生技术在冷轧中的应用[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 48-50.
- [3] 张海东, 张秀凤, 孙金茂. 废盐酸的再生利用[J]. 金属制品, 2008, 34(4): 53-56.
- [4] 唐涌濂. 稀废盐酸半连续萃取蒸馏制取浓盐酸的方法: 中国, 200410017364. 7[P]. 2005-01-12.
- [5] 王莺超, 程浩. 盐酸再生浓缩酸密度控制工艺改进[J]. 南方金属, 2009, 30(4): 49-52.
- [6] 刘志新, 吴丽君, 郝章来. 氯乙烯合成回收盐酸工艺技术的改进[J]. 中国氯碱, 2004, 24(7): 21-23.
- [7] 张鸿. 聚氯乙烯合成水洗酸回收[J]. 聚氯乙烯, 2004, 31(9): 55-56.
- [8] 方度, 蒋兰荪, 吴正德. 氯碱工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 178-180.
- [9] Jalali A A, Mohammadi F, Ashrafizadeh S N. Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell [J]. Desalination, 2009, 237: 126-139.
- [10] Bergner D. Reduction of by-product formation in alkali chloride membrane electrolysis [J]. J Appl Electrochem, 2004, 20: 716-722. ■