



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108411321 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(21)申请号 201810288797.8

(22)申请日 2018.04.03

(71)申请人 东北大学

地址 110169 辽宁省沈阳市浑南区创新路  
195号

(72)发明人 付忠田 赵鑫 韩天放 李亮

(74)专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事  
务所(特殊普通合伙) 21234

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C25B 1/00(2006.01)

C25B 9/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图4页

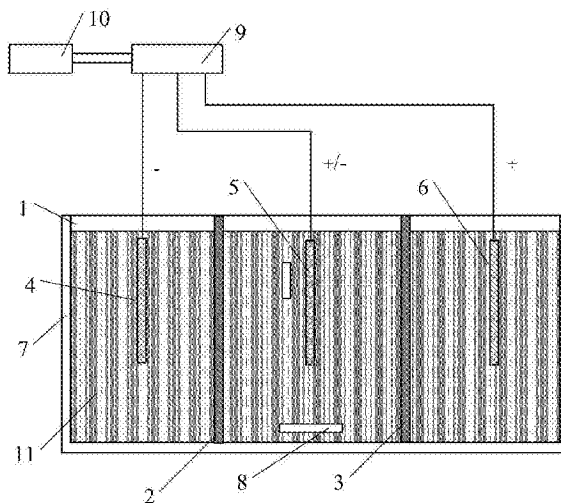
(54)发明名称

一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置  
与方法

(57)摘要

本发明公开一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,装置包括:电解槽及电解槽内部的阳离子交换膜和阴离子交换膜;阳离子交换膜和阴离子交换膜将电解槽分隔成三个电极室,三个电极室依次为石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室;三个电极室内分别设有石墨电极、铁丝网电极和铁板电极;其中阳离子交换膜位于石墨电极和铁丝网电极之间,阴离子交换膜位于铁丝网电极和铁板电极之间;石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室分别通过导线与定时换向装置连接,定时换向装置与直流电源连接在一起。本发明通过使用周期性换向直流电源,可以避免电化学法制备高铁酸盐过程中出现的因阳极钝化导致的电流效率下降能耗增加的问题,提高电流效率。

CN 108411321 A



1. 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,其特征在于,装置包括:电解槽及电解槽内部的阳离子交换膜和阴离子交换膜;阳离子交换膜和阴离子交换膜将电解槽分隔成三个电极室,三个电极室依次为石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室;三个电极室内分别设有石墨电极、铁丝网电极和铁板电极;其中阳离子交换膜位于石墨电极和铁丝网电极之间,阴离子交换膜位于铁丝网电极和铁板电极之间;石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室分别通过导线与定时换向装置连接,定时换向装置与直流电源连接在一起。
2. 根据权利要求1所述的一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,其特征在于,电解槽的侧壁上设有夹套,电解槽内部设有温度传感器。
3. 根据权利要求1所述的一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,其特征在于,铁丝网电极室内部设有搅拌装置。
4. 根据权利要求1所述的一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,其特征在于,定时换向装置包括定时电磁继电器、普通三回路电磁继电器、连接导线、控制电路,可以根据需要设定周期换向的换向时间和起始电极,并且可以调节回路中电流和电压大小,采取恒流或者恒压模式对反应装置提供电源。
5. 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的方法,其特征在于,采用上述装置,按以下步骤进行:
  - 1)、将浓度为15-35mol/L的NaOH溶液置于电解槽内,将石墨电极、铁丝网电极和铁板电极浸没在NaOH溶液中;
  - 2)、通过直流电源分别向石墨电极、铁丝网电极和铁板电极供电;运行过程中首先由石墨电极和铁丝网电极组成回路,铁丝网电极作为阳极,石墨电极作为阴极,通电后通过电解作用,在电解温度25℃、电解电压为4-12V、电解时间为60-420min条件下进行电解制备高铁酸钠,其中铁丝网电极室内的搅拌速度为750rad/min;电解槽内NaOH溶液的温度是通过向电解槽侧壁上的夹套内通入热水实现的;
  - 3)、铁丝网电极室即阳极室内获得溶解的高铁酸盐;经过电解后,在阳极室获得溶解性高铁酸钠,浓度在0.10-0.15mol/L;向阳极室溶液中继续加入饱和NaOH溶液后,部分高铁酸钠晶体开始析出,将过滤后的将晶体烘干,即得到高铁酸钠固体颗粒;
  - 4)、电解过程中,首先由石墨电极和铁丝网电极组成电极对,实现电化学法高铁酸盐的制备,此过程中,铁丝网电极为阳极,石墨电极为阴极;电解过程中,阳极室会消耗大量的OH<sup>-</sup>,并在阳极室生成高铁酸钠,同时会在铁丝网电极表面逐渐生成钝化膜;经过条件实验发现,在电解30-40min时,电解电流明显下降,通过电镜观察发现铁丝网电极表面开始有钝化膜生成,至电解时间延长到55-65min时,电解电流下降至接近为零;为了避免阳极钝化影响高铁酸盐的生成,当电解时间约为30min时,将铁丝网电极电流方向进行调整,将其作为电解阴极,同时将铁板电极作为阳极,利用反向电流对铁丝网电极进行钝化膜的消除工作,以使其恢复原有电化学活性;此时,铁板电极作为阳极,在NaOH溶液中也开始有高铁酸钠生成,同时铁板电极室中的OH<sup>-</sup>,会在电场作用下通过阴离子交换膜进入铁丝网电极室,对消耗掉的OH<sup>-</sup>进行补充;反向通电10-20min后,此时铁丝网电极表面的钝化膜已经完全被消除掉,溶液中的OH<sup>-</sup>离子也得以补充,此时再次改变电极电流方向,铁丝网电极仍然作为阳极,石墨电极作为阴极,继续在铁丝网电极室中生产高铁酸钠;待整个生产过程结束后,铁板电

极室内和铁丝网电极室内均有高铁酸钠生成,不同之处在于其产品数量不同,即两电极室内高铁酸钠溶液浓度不同;分别向两电极室内加入饱和NaOH溶液,均会有高铁酸钠晶体析出,过滤后烘干即可制得高铁酸钠固体颗粒。

6.一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的方法,其特征在于,

采用换向直流电源,通过周期性改变电源正负极性,可以使电解过程中钝化金属阳极表面的钝化膜消失,失去活性的金属阳极重新恢复活性,利用换向电源,解决高铁酸盐电解法制备过程中导致能耗增加的最主要问题—阳极板钝化问题,从而提高效率;利用三室双隔膜三电极电解装置,在利用换向电源解决阳极钝化问题的同时,利用三室双隔膜和双阳极设计,原有阳极在通过换向电流时成为阴极,其余金属铁阳极开始工作,实现整个电解过程均有铁阳极被电解,提供足够的铁离子,待原有阳极钝化膜被消除后继续换向使其重新成为阳极继续提供铁离子,整个装置不间断生产,提高效率,可利用该装置产生的高铁酸盐处理各种有机废水。

## 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置与方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,特别涉及一种一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置与方法。

### 背景技术

[0002] 高铁酸盐通常指的是含+6价态铁的含氧酸盐,是一种具有选择性的新型、高效、多功能的绿色氧化剂。高铁酸盐具有强氧化性和选择性,能够对许多有机物进行选择氧化,反应后生成的还原产物安全、无毒、无污染,而且高铁酸盐自身环境友好,不会对环境造成二次污染,可以有效地应用于有机物的氧化合成;高铁酸盐集氧化、吸附、絮凝、消毒和杀菌多重作用于一身,而且消毒和杀菌效果明显强于氯型氧化剂,可以有地运用于水处理;除此之外,高铁酸盐还可以用作电池的正极材料,高铁电池的电化学性能十分优越,其电极电势和理论电容量都比传统电池高,并且具有较平稳的放电平台,更重要的是,高铁电池及其废弃物不会对环境造成污染。综上所述,高铁酸盐在有机合成技术、电池正极材料和水处理方面的应用具有很大的潜力,近年来受到人们越来越多的重视。尤其是在环保中的水处理领域,人们普遍认为高铁酸盐是一种继氯气、次氯酸盐、臭氧之后的一种新型水处理剂,高铁酸根离子具有强氧化性,特别是在酸性条件下,其氧化还原电位比臭氧还高,也高于其它传统水处理剂,是一种多功能、无毒、高效的水处理剂,比传统水处理剂更适合应用于水处理,其具有许多无可比拟的优点:1、还原产物为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,无毒无害,对环境不会造成二次污染;2、具有氧化、吸附、絮凝和杀菌消毒等功能;3、在整个pH值范围内都具有很好的效果;4、操作方便、氧化速度快、杀菌力强。

[0003] 高铁酸盐能够使有机污染物更有效地被氧化去除。高铁酸盐还能够有效地氧化去除水中硫化氢、氨、氰化物等无机污染物;高铁酸盐作为水处理剂,它亦具有杀菌消毒作用;高铁酸盐在氧化去除水中污染物及微生物的过程中,还原生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等三价铁化合物,而生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等三价铁化合物不但对人体无毒害作用,而且具有絮凝作用,能够有效地絮凝、吸附除去水中有害物质及细胞悬浮物,特别是那些纳米级的悬浮颗粒物;高铁酸盐通过絮凝作用还可以去除水中的一些金属离子,还能用来去除水中的放射性元素,Potts等人用高铁酸盐处理含Am和Pu的废水,发现放射性元素的初始活性明显降低。

[0004] 目前,高铁酸盐的制备工艺主要有三种:化学湿氧化法,电化学氧化法和热化学氧化法。

[0005] 化学湿氧化法主要指的是次卤酸盐氧化法,该制备工艺需控制在较低温度下进行,操作程序十分繁琐;所用的次氯酸盐溶液中次氯酸盐的含量过低(只有20%左右),且易分解;反应过程中伴随着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的生成,会催化分解已生成的高铁酸盐,因此在次氯酸盐氧化法制备过程中会消耗大量的原材料,而且高铁酸盐的产率较低;由于次氯酸盐氧化法在整个制备过程中会用到具有毒性和腐蚀性的氯气,因此对反应设备的气密性和耐腐蚀性要求比较高,而且反应过程中产生的副产物还会严重污染环境,这些缺点使得次氯酸盐氧化法难以扩大生产。

[0006] 在用电化学氧化法制备高铁酸盐过程中,阳极表面会慢慢形成一层钝化膜,从而阻止进一步电解,随着时间的延长,电解合成高铁酸盐的电流效率逐渐降低,从而导致总的电流效率也降低;该法电耗较高,如果控制不好反应条件也有可能产生副产物,尤其是因为采用铁极板时易出现的阳极表面钝化现象,导致电解效率较低,产品纯度较低;此外,生成高铁酸盐后复杂的提纯过程,对设备装置和工艺条件要求也很高。因此,目前的电解法工艺也不能满足工业化生产高铁酸盐的需要;另外,影响电解制备高铁酸盐电流效率的因素还有:电解液所使用碱的浓度、电解液的温度、阳极表面电流密度等。

[0007] 热化学氧化法制备高铁酸盐时,在反应过程中会放出大量的热,会有发生爆炸的危险,需严格控制操作条件,所以目前关于这一制备方法的报道比较少。

[0008] 综上所述,在三种制备高铁酸盐的方法中,直流电解制备法因具有诸多优点而更具有发展潜力,而该方法制备高铁酸盐过程中一个突出问题就是因阳极板钝化导致电流效率下降能耗增高,限制了该方法的广泛应用。

### 发明内容

[0009] 针对现有的高铁酸盐制备技术存在的上述问题,本发明提供一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置与方法,用三室双隔膜三电极电解装置,在利用换向电源解决阳极钝化问题的同时,使原有阳极在通过换向电流时成为阴极,其余金属铁阳极开始工作,提供足够的铁离子,整个装置不间断生产,提高高铁酸盐的制备效率。

[0010] 本发明采用的技术方案是:

[0011] 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,装置包括:电解槽及电解槽内部的阳离子交换膜和阴离子交换膜;

[0012] 阳离子交换膜和阴离子交换膜将电解槽分隔成三个电极室,三个电极室依次为石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室;三个电极室内分别设有石墨电极、铁丝网电极和铁板电极;其中阳离子交换膜位于石墨电极和铁丝网电极之间,阴离子交换膜位于铁丝网电极和铁板电极之间;石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室分别通过导线与定时换向装置连接,定时换向装置与直流电源连接在一起。

[0013] 电解槽的侧壁上设有夹套,电解槽内部设有温度传感器。

[0014] 铁丝网电极室内部设有搅拌装置。

[0015] 定时换向装置包括定时电磁继电器、普通三回路电磁继电器、连接导线、控制电路,可以根据需要设定周期换向的换向时间和起始电极,并且可以调节回路中电流和电压大小,采取恒流或者恒压模式对反应装置提供电源。

[0016] 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的方法,

[0017] 采用上述装置,按以下步骤进行:

[0018] 1)、将浓度为15-35mol/L的NaOH溶液置于电解槽内,将石墨电极、铁丝网电极和铁板电极浸没在NaOH溶液中;

[0019] 2)、通过直流电源分别向石墨电极、铁丝网电极和铁板电极供电;运行过程中首先由石墨电极和铁丝网电极组成回路,铁丝网电极作为阳极,石墨电极作为阴极,通电后通过电解作用,在电解温度25℃、电解电压为4-12V、电解时间为60-420min条件下进行电解制备高铁酸钠,其中铁丝网电极室内的搅拌速度为750rad/min;电解槽内NaOH溶液的温度是通

过向电解槽侧壁上的夹套内通入热水实现的；

[0020] 3)、铁丝网电极室即阳极室内获得溶解的高铁酸盐；经过电解后，在阳极室获得溶解性高铁酸钠，浓度在0.10-0.15mol/L；向阳极室溶液中继续加入饱和NaOH溶液后，部分高铁酸钠晶体开始析出，将过滤后的将晶体烘干，即得到高铁酸钠固体颗粒；

[0021] 4)、电解过程中，首先由石墨电极和铁丝网电极组成电极对，实现电化学法高铁酸盐的制备，此过程中，铁丝网电极为阳极，石墨电极为阴极；电解过程中，阳极室会消耗大量的OH<sup>-</sup>，并在阳极室生成高铁酸钠，同时会在铁丝网电极表面逐渐生成钝化膜；经过条件实验发现，在电解30-40min时，电解电流明显下降，通过电镜观察发现铁丝网电极表面开始有钝化膜生成，至电解时间延长到55-65min时，电解电流下降至接近为零；为了避免阳极钝化影响高铁酸盐的生成，当电解时间约为30min时，将铁丝网电极电流方向进行调整，将其作为电解阴极，同时将铁板电极作为阳极，利用反向电流对铁丝网电极进行钝化膜的消除工作，以使其恢复原有电化学活性；此时，铁板电极作为阳极，在NaOH溶液中也开始有高铁酸钠生成，同时铁板电极室中的OH<sup>-</sup>，会在电场作用下通过阴离子交换膜进入铁丝网电极室，对消耗掉的OH<sup>-</sup>进行补充；反向通电10-20min后，此时铁丝网电极表面的钝化膜已经完全被消除掉，溶液中的OH<sup>-</sup>离子也得以补充，此时再次改变电极电流方向，铁丝网电极仍然作为阳极，石墨电极作为阴极，继续在铁丝网电极室中生产高铁酸钠；待整个生产过程结束后，铁板电极室内和铁丝网电极室内均有高铁酸钠生成，不同之处在于其产品数量不同，即两电极室内高铁酸钠溶液浓度不同；分别向两电极室内加入饱和NaOH溶液，均会有高铁酸钠晶体析出，过滤后烘干即可制得高铁酸钠固体颗粒。

[0022] 采用换向直流电源，通过周期性改变电源正负极性，可以使电解过程中钝化金属阳极表面的钝化膜消失，失去活性的金属阳极重新恢复活性，利用换向电源，解决高铁酸盐电解法制备过程中导致能耗增加的最主要问题—阳极板钝化问题，从而提高效率；利用三室双隔膜三电极电解装置，在利用换向电源解决阳极钝化问题的同时，利用三室双隔膜和双阳极设计，原有阳极在通过换向电流时成为阴极，其余金属铁阳极开始工作，实现整个电解过程均有铁阳极被电解，提供足够的铁离子，待原有阳极钝化膜被消除后继续换向使其重新成为阳极继续提供铁离子，整个装置不间断生产，提高效率，可利用该装置产生的高铁酸盐处理各种有机废水。

[0023] 本发明的装置及方法具有以下优点：

[0024] 1、本发明设计的换向电源和三室双隔膜三电极电解装置，利用阴极活化理论，通过使用周期性换向直流电源，可以避免电化学法制备高铁酸盐过程中出现的因阳极钝化导致的电流效率下降能耗增加的问题，提高电流效率。

[0025] 2、本发明装置因采用三室双隔膜三电极结构，通过调整电流方向，利用三室之间的两个离子交换膜，首次使双铁阳极不间断电解，即通过换向电源对原有阳极进行钝化消除工作的同时，也可以利用另一铁阳极工作，提高效率；同时可以利用铁板电极室工作时OH<sup>-</sup>离子可以在电场作用下向铁丝网电极室迁移，以补充消耗掉的OH<sup>-</sup>，确保主生产过程的效率。

[0026] 3、本发明因该装置采用的是三室三电极装置，其中通过周期性改变电流方向和工作阳极电极，可以避免以往双室电解过程中易出现的阴极室附近因有大量氢气产生无法及时溢出而出现的电解液电阻增加回路电流减小增加能耗的问题，也可以避免单阳极装置因

连续电解导致的阳极附近铁离子浓度过高抑制电解进一步进行而增加能耗的问题,多方面降低能耗。

### 附图说明

- [0027] 图1为本发明实施例1中的双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置剖面结构示意图;  
[0028] 图2为本发明周期换向装置原理图;  
[0029] 图3为本发明实施例换向周期对 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 产生情况的影响曲线图;  
[0030] 图4为本发明实施例铁丝网阳极室 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度随时间变化情况曲线图;  
[0031] 图5为本发明实施例反应温度对 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 产生效果的影响曲线图。

### 具体实施方式

[0032] 下面结合说明书附图1-5及实施例对本发明进一步说明;本发明实施例中采用的阴、阳离子交换膜为市购PBI粉自行制作的离子交换膜,分别采用磷酸和氢氧化钠对其改性,使其分别具有阴、阳离子交换功能。

[0033] 一种双膜三室电解槽制备高铁酸盐的装置,装置包括:电解槽1及电解槽内部的阳离子交换膜2和阴离子交换膜3;

[0034] 阳离子交换膜和阴离子交换膜将电解槽分隔成三个电极室,三个电极室内填充有 $\text{NaOH}$ 溶液11,三个电极室依次为石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室;三个电极室内分别设有石墨电极4、铁丝网电极5和铁板电极6;其中阳离子交换膜4位于石墨电极4和铁丝网电极5之间,阴离子交换膜3位于铁丝网电极5和铁板电极6之间;石墨电极室、铁丝网电极室和铁板电极室分别通过导线与定时换向装置9连接,定时换向装置9与直流电源10连接在一起。

[0035] 电解槽的侧壁上设有夹套7,电解槽内部设有温度传感器。

[0036] 铁丝网电极室内部设有搅拌装置8,搅拌装置采用电动搅拌棒。

[0037] 定时换向装置包括定时电磁继电器、普通三回路电磁继电器、连接导线、控制电路,可以根据需要设定周期换向的换向时间和起始电极,并且可以调节回路中电流和电压大小,采取恒流或者恒压模式对反应装置提供电源。

[0038] 控制电路采用双刀双掷开关,当双刀双掷开关在上部时,A、B两端接通,此时B是阳极,接铁丝网电极;A端为阴极,接石墨电极;左侧两个室组成工作双室,在铁丝网电极所在的中间室中生成高铁酸盐,待到铁丝网电极发生钝化反应接近停止时,提出生成的高铁酸钠,此时将开关转换到下端,将B和C端连通,此时B成为阴极,C端的铁板电极成为阳极,右侧室开始有高铁酸钠生成,同时铁丝网电极上的金属钝化膜开始溶解,通电能力得到恢复;待通电一个周期后,开关自动又转换成上部连通,以此重复。其中的开关自动转换过程由定时继电器设定并控制。

[0039] 本发明实施例中采用的铁丝网电极和铁板电极的材质选用灰口铁、铸铁或白口铁。

[0040] 本发明实施例中采用的定时换向装置为自制,通过时钟继电器、电磁继电器、定时装置等组成,与直流稳压电源连接后作为可根据要求设定不同时间后电流方向发生周期性改变,为反应装置供电。

[0041] 制备出的高铁酸钠因溶解在NaOH溶液中,测定其浓度时,根据高铁酸盐在505nm处具有特征吸收峰的特性,利用紫外-可见光分光光度计,采用直接分光光度法测定,为将制备得到的高铁酸钠应用于水处理过程,可直接将阳极室溶液取出,测试其高铁酸钠浓度,并根据处理要求,向废水中直接添加高铁酸钠溶液并根据处理效果改变添加量、pH值等参数,以获得最佳处理效果;也可通过向阳极室中加入足量NaOH使高铁酸钠颗粒析出,析出的高铁酸钠固体颗粒经过滤后烘干,可通过X射线衍射等手段测试其晶体结构以确定其产品种类及纯度。

[0042] 实施例1

[0043] 取250mL浓度为20mol/L的NaOH溶液置于三个电解室中,控制电解温度室温,为25℃左右,外加电流强度为2A,分别采用不同换向周期,测试铁丝网电极室和铁板电极室中获得的 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度情况,考察换向周期对 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 产生情况的影响,如图3所示。

[0044] 实施例2

[0045] 取250mL不同浓度NaOH溶液作为电解液置于三个电解室中,控制电解液温度为35℃,外加电流为2A条件下电解,换向周期为10min,不同浓度条件下制备的 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度如图4所示,从中可以看出,当电解时间为4h时,且NaOH浓度为18mol/L时,铁丝网阳极室获得的 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度最大,为 $88.7\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。此时铁板电极室获得的 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度为 $53.4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0046] 实施例3

[0047] 取250mL18mol/LNaOH溶液作为电解液置于铁丝网和铁板阳极室中,通过向反应槽夹层中通入不同温度热水来控制电解液在不同温度下反应,外加电流为2A,换向周期为10min,铁丝网阳极室中 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度随温度在不同时间下的变化曲线如图2所示。从图5可以看出,随着反应时间增加,温度为15℃和25℃时, $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度逐渐增加,其中25℃时 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度在反应时间为5h时达到最大,之后开始逐渐降低,;当温度为35℃时, $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度先增加后下降,且随着温度的升高, $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度达到最大值所需的时间越短。从图5可以看出,采用本方法合成 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 较适宜的温度范围为35℃左右,反应4h时铁丝网阳极室获得的 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度最大,为 $88.7\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,此时铁板阳极室中 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 浓度约为 $53.4\text{mmol/L}$ 。

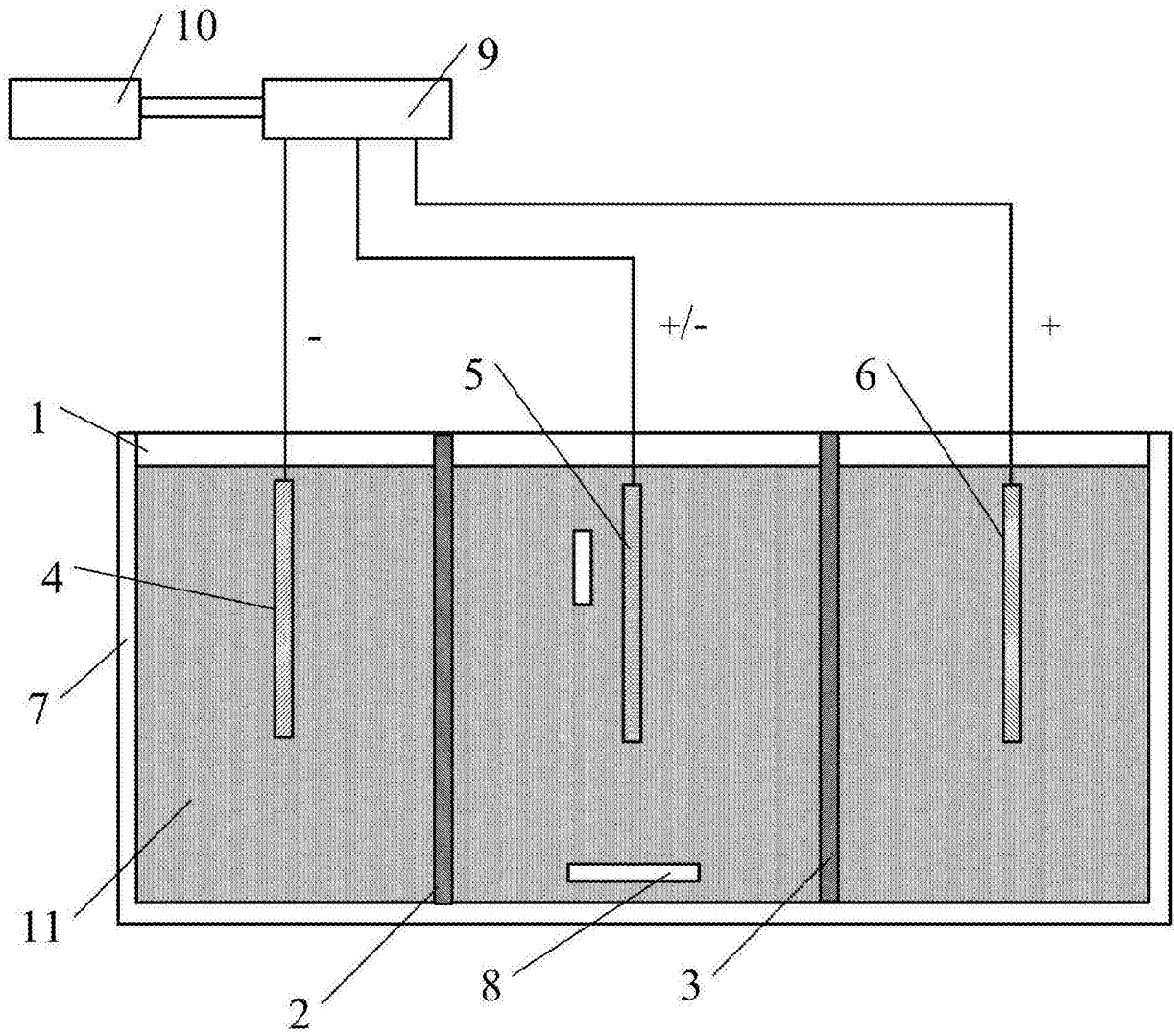


图1

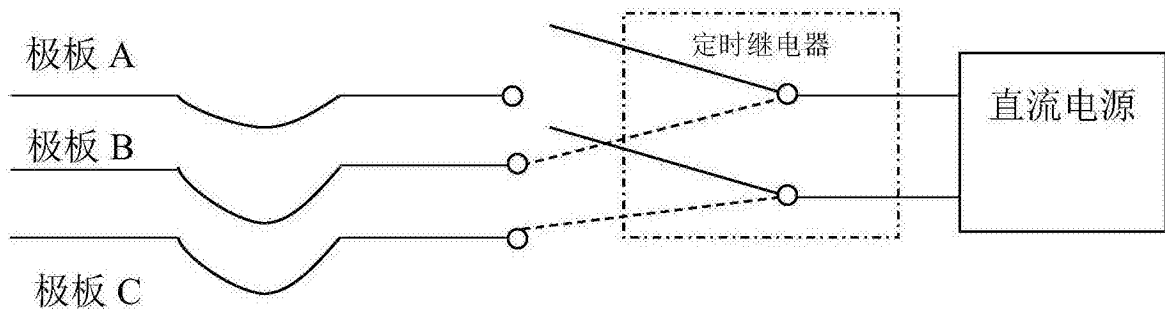


图2

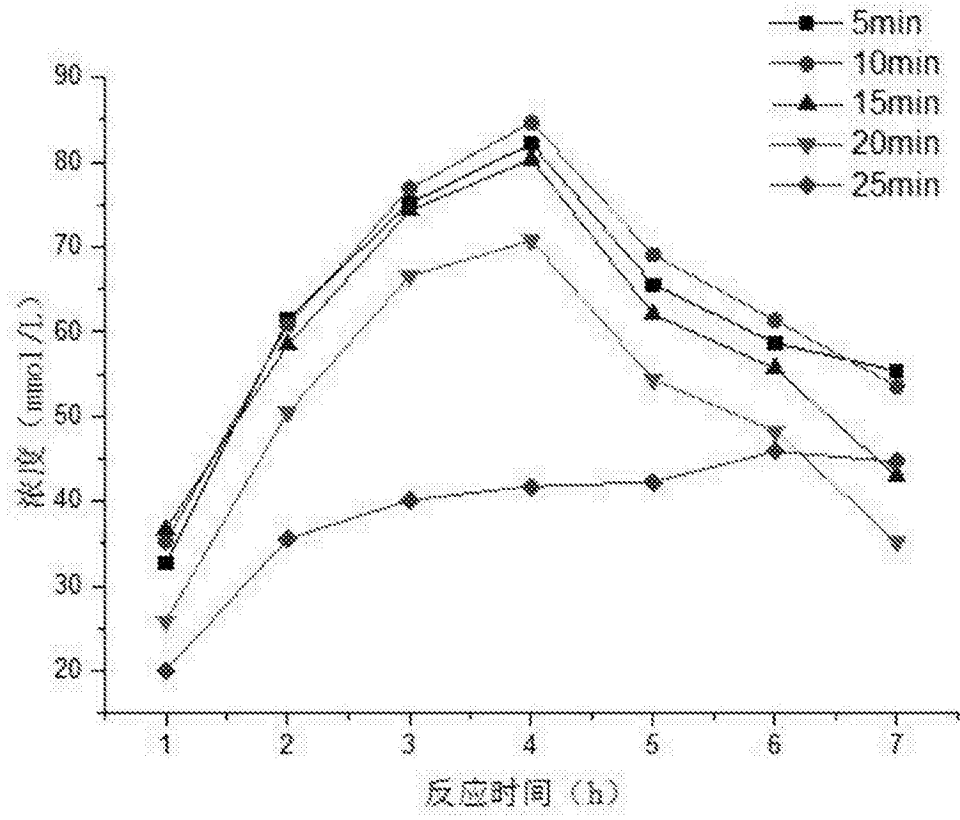


图3

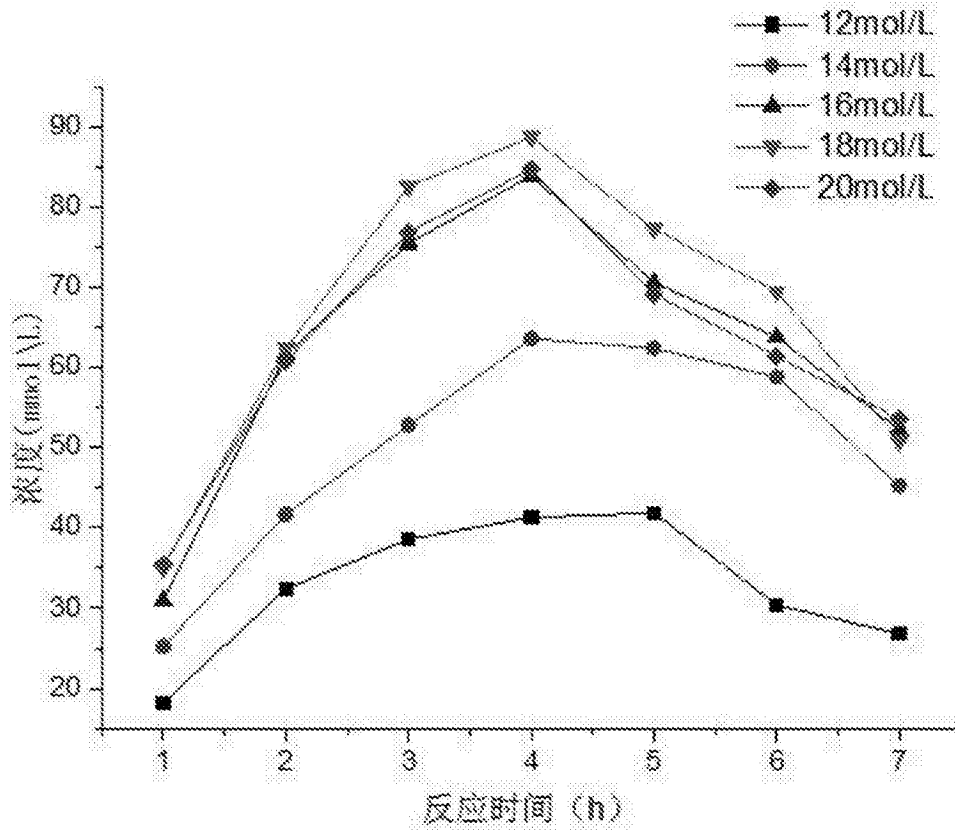


图4

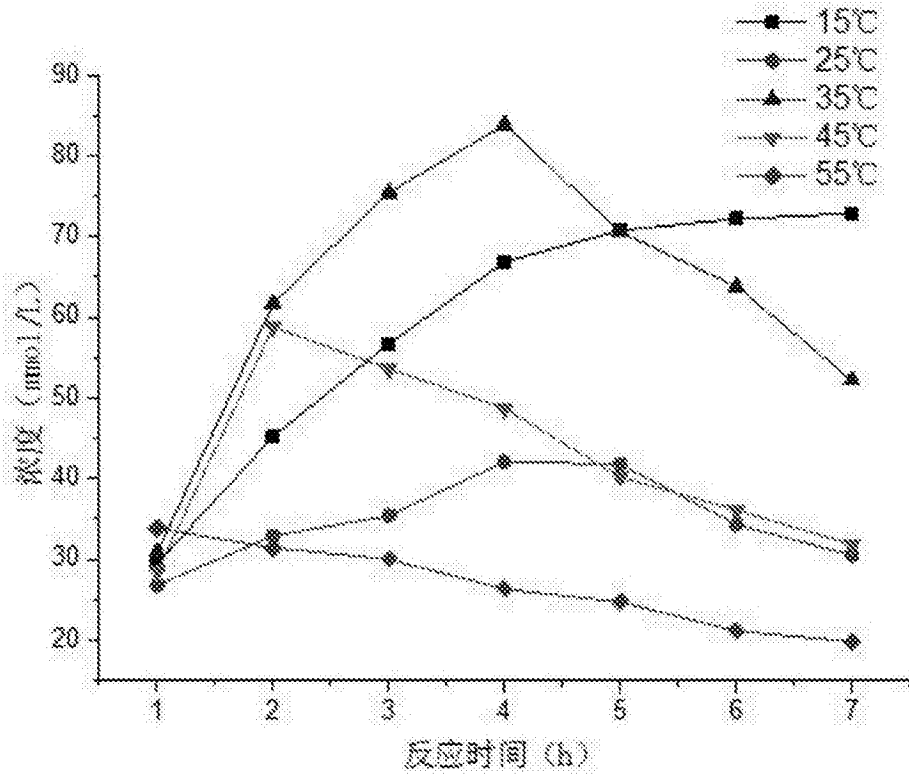


图5