

电解海水防除海洋附着生物

郝 斌

(中国科学院海洋研究所)

前 言

海洋附着生物对于海洋设施的危害,随着海洋事业的日益发展,愈加显得突出。任何一种海洋设施,都必须注意防除海洋附着生物的问题。

海洋附着生物的种类很多,主要有藤壶类、贝类、苔藓虫和藻类等。这些附着生物的特点是在它们生活史中的浮游阶段后期,附着在海洋设施的水下表面上,然后在固着生活阶段发育成长。根据附着生物的生活习性,防除它们的幼体(或孢子体)在水下物体表面上变态附着,是防除附着生物的一个重要环节。

人们在长期同海洋附着生物的斗争中,不断的积累了经验,根据海洋设施的不同特点,应用不同的防除方法。电解海水防除海洋附着生物的方法,就是其中的一种,此法是从注氯方法演变而来的。注氯方法防除冷却用管道系统内的附着生物和冷凝器内的“生物膜”(由微生物组成的粘膜),起始于三十年代的初期。当时由于欧、美比较发达的工业国家,不断的在沿海城市兴建发电厂和其他需要用海水冷却的工厂,随之而来的就是附着生物的危害问题。由于附着生物在管道系统内部的生长,轻则影响供水量,严重时会造成堵塞管道系统。生物膜附着在冷凝器的铜管内部会严重影响热交换,降低冷凝器的效能。由于海上运输事业的发展,船只增多,船舶冷却管道系统遇到的附着生物问题,也就愈加显得突出。船舶和海上浮动设施的水下部分附着了海洋附着生物,会使

航行的阻力增加和浮力下降。舰只上受到附着生物附着,会影响作战性能。经过比较实验研究,处理大量的冷却水,以注氯方法最经济可靠,而且对水源不会污染,因而首先在工厂中得到了广泛的应用。但因氯是剧毒品,对人体有害,操作不安全,又是有机合成的重要原料,供不应求日益严重。为了寻找经济、安全、有效的方法,从六十年代初期便开始了研究电解海水防除海洋附着生物的问题。目前这一方法在美、加、日等国的工厂和船舶上,已广泛应用。现在正研制用于船底和其他海上设施的防除海洋附着生物的电解海水装置。

随着我国海洋科学事业的蓬勃发展,电解海水防除海洋附着生物的方法也必将在我国得到广泛的应用。

电解海水的理论依据

海水是一种复合溶液,含有多种氯化物,其中氯化钠含量最高,其次是氯化镁,硫酸镁等盐类。海水中的主要离子组成如表1。

依据海水中的离子组成,盐度为30‰时,海水中的氯化钠含量约占2.6%,氯化镁约占0.34%。正因为海水含较多的氯化钠,吸引着许多人试图直接利用海水作氯-碱工业的原料来制取氯和碱。但是从氯-碱工业的要求来看,氯化钠的含量又太低,特别是存在着氯化镁和硫酸镁,不易与氯化钠分离,即使利用海水作原料制出氯和碱,由于浓度太低,不易浓缩,不如用纯氯化钠溶液经济,以致许多人在这方面的努力至今都未获成功。但是利用海水制取

表1 海水在各种盐度时的主要离子浓度

盐度(‰)	主要离子的浓度 (克/千克海水)					
	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻
10	3.074	0.307	0.118	0.111	5.530	0.775
15	4.611	0.555	0.177	0.167	8.294	1.162
20	6.148	0.739	0.236	0.221	11.059	1.550
25	7.685	0.924	0.295	0.277	13.824	1.932
30	9.222	1.109	0.354	0.332	16.589	2.324
31	9.529	1.146	0.366	0.343	17.142	2.402
32	9.837	1.183	0.377	0.354	17.695	2.479
33	10.144	1.220	0.389	0.365	18.248	2.557
34	10.452	1.257	0.401	0.376	18.801	2.634
35	10.759	1.294	0.413	0.387	19.354	2.712

氯化海水，直接用于杀菌的目的却取得了成功，并在防除海洋附着生物上得到应用。

电解海水的理论依据是法拉第电解定律，即：

电极上析出或者分解出的任何物质的当量数，与电极上通过的电量成正比，可用下式来表示：

$$G = E \frac{I}{F} T \dots\dots\dots (1)$$

G是析出或者分解出的物质质量(克)

E是物质的当量(克)

I是通过电极的电流(安培)

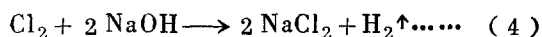
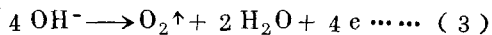
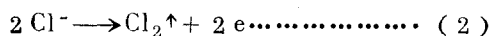
F是法拉第常数(F=96,500库伦)

T是通过电流的时间(秒)

在电极上通过96,500库伦的电量即96,500安培/秒的电流，可析出1当量的物质。这是在理想条件下的理论电解值。在实际电解过程中，由于许多因素的影响，实际上达不到这一理论数值。因此，在衡量电解的效能时，通常用电流效率来表示。电流效率是实际的电解产值与理论电解产值之比。

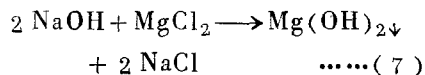
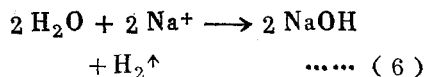
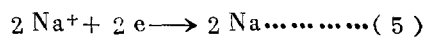
当把阳极和阴极置于海水中，通以直流电时，阳离子和阴离子在电场中分别向不同的极性方向移动。

阳极反应：



在阳极反应过程中，产生的氯气大部分立即溶解于海水，溶解的氯与阳极区的NaOH生成次氯酸钠(NaOCl₂)，并释放出氢，阳极反应中还产生氧，对电极起腐蚀作用。阳极反应中生成的次氯酸钠和部分的初生态氧具有强烈的杀菌力，特别是次氯酸钠比较稳定，可有效的防除附着生物的附着。

阴极反应：



在阴极反应过程中，最终的产物是氢氧化钠和氢氧化镁。在阴极区附近氢氧化钠与氯化镁起反应生成白色氢氧化镁沉淀，这种白色的沉淀物逐渐的沉积在阴极上，使电解效能降低，同样也会积附在电解槽壁上，对电极为不利。所以在氯-碱工业上为了防止氢氧化镁沉淀，用纯的饱和食盐溶液，并使用隔膜式的电解槽。在电解海水过程中，虽然对控制氢氧化镁沉淀进行了许多研究，有的控制海水流经电解室的流速和pH值，防止氢氧化镁形成，有的用隔膜式电解槽防止氢氧化镁形成，有的用极性可逆转的电极材料，一旦电极上出现的氢氧化镁沉淀影响电解时，改变极性清除沉

淀。但是用这些方法都没有得到彻底的解决。

电解海水的工艺和实际应用

电解海水的工艺过程和所需要的设备，大致与氯-碱工业、氯酸盐工业的设备相同。电解设备主要由直流电源、电解槽、水泵以及海水管线系统等组成。

1. 直流电源设备

电解海水用直流电源设备的大小，根据实际需要电解的海水量而定，一般要求电源的直流输出是可变的，输出电压取决于电解槽的串联或并联型式，以便能够根据海水的不同盐度和所含的有机物多少进行调节，来维持海水中活性氯的含量。

2. 电解槽

由槽壳、阳极板（棒）、阴极板（棒）等组成。电解槽的型式和大小，根据取用的材料和应用的目的而定，用于陆地上的固定式，只要电极材料的电流效率高，坚固耐用，对体积大小要求不严。用于船舶或浮动设施上的电解槽，则应尽量缩小体积和重量。电解槽力求取串联式，以便降低对电源设备的技术要求。

（1）**阳极材料** 可作阳极用的材料有多种，但是首先应具有在广泛的电流范围内对氯有低的过电压，对氧有高的过电压，有较强的耐腐蚀性。符合上述条件的有铂板、镀铂的钛板、铅-银合金（1—10%的银）、铂合金、石墨、二氧化铅等。

（2）**阴极材料** 可作阴极用的材料，要求有低的氢过电压，有强的耐腐蚀性。除二氧化铅外，上述作阳极的材料均可作阴极用。但因阳极材料价格多数昂贵，为经济起见，阴极可用不锈钢、低碳钢、纯铁等，或者用价格比较低的合金。

（3）**电解槽的种类** 用于电解海水的电解槽，分隔膜式和无隔膜式两种。国际上对这两种型式的电解槽都有应用，但有向无隔膜式

发展的倾向，因为无隔膜式可以简化电解槽的装置。

隔膜式电解槽是在阳极和阴极之间设一隔膜，隔膜是由多孔性的石棉布、石棉纤维、纸质类以及其他半透性材料做成。但不可用离子交换树脂做隔膜材料。由于隔膜是半透性的，将阳极和阴极间的电解室分隔成阳极室和阴极室，使两室的产物不能互相混合，防止氢氧化镁沉淀形成。槽上设有海水的进口和出口、排气孔等，在槽的近出口部位的最低处设一排污口，以便在必要时排除积聚在电解槽中的沉淀污物。电解槽的结构如图1—2。

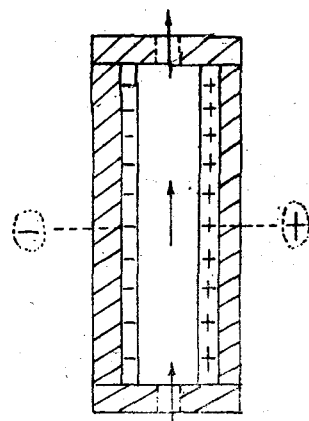


图1 无隔膜式电解槽的平面示意图
箭头表示海水的流向。

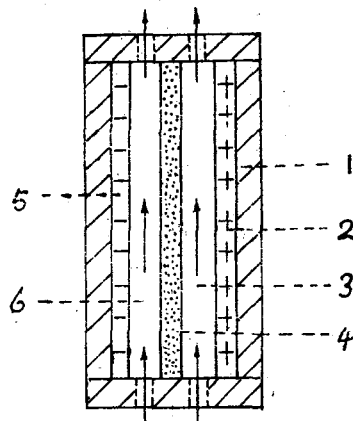


图2 隔膜式电解槽的平面示意图
1. 槽壳，2. 阳极，3. 阳极室，
4. 隔膜，5. 阴极，6. 阴极室。
箭头表示海水的流向。

电解海水用的电解槽系连续开放式的,亦即海水在短时间流经电解室时受到电解,从电解室流出的海水便是氯化了的海水,其中含有比较高浓度的活性氯,再输送至冷却用的海水中,调节到防除附着生物所需要的浓度。电解时生成的气体从排气管放出。在隔膜式电解槽中,只有流经阳极室的海水是氯化了的海水,可输送至冷却海水系统使用,流经阴极室的海水含有较高浓度的氢氧化钠,则从电解槽上的阴极室出口排掉。

无隔膜式电解槽,省去了阳极和阴极间的隔膜,虽然结构上简化了,但是阳极和阴极附近的电解液易于交混,生成氢氧化镁沉淀,影响电解。关于电解过程中的沉淀,虽然用控制pH值、流速、极性倒转、缩小阴极面积等方法,但都不够理想,是个尚待解决的问题。无隔膜电解槽正在不断的改进。

电解槽的连接应以串联式为主,根据电解海水的用量适当采用并串联式。串联式简化了对整流电源的要求和导线的粗度,用较高的电压、较低的电流进行电解是比较经济的。

(4) 极间距离 海水的电阻率是比较低的。尽管如此,阳极和阴极间的距离仍不能过大,极间距离增大,会导致电功率消耗的增加,各种阳极材料的极间距离不尽相同,不耐腐蚀的电极材料,极间距离应小些(如石墨),因为在电解过程中,由于腐蚀的关系,逐渐地使极间距离增加。耐腐蚀性的电极材料(如铂、铂-钛、二氧化铅等),极间距离应大些,以免因为阴极面上积附了氢氧化镁,造成极间短路。在实际应用时,一般极间距离在5—10毫米之间,在设计电解槽之前应对所选用的阳极材料进行极间距离的测定,找出合适的极间距离。

(5) 电流密度 在电化学工业上,所用的电流密度单位是安培/分米²。当进行电解时,极间距离和流速固定之后,电流效率和电流密度之间有其最适当的关系,当电流密度达到最大电流效率时,再增加电流密度,电流效率不再增加,甚至下降。这对设计电解槽时选取

电极的有效电流密度至关重要,决定着有效的利用电能。各种阳极材料的有效电流密度范围各不相同。例如铂和铂-钛电极的有效电流密度高达30安培/分米²,石墨电极仅在13安培/分米²左右。在实际应用时,选取的电流密度都在最大值以下,因为电流密度过高,增加阳极的消耗,经济效果反而不好。

(6) 流速 海水流过电解室的量以米/秒或米³/秒表示。由于海水流过电解槽是单向开放式的,电解产物的多少,在电流密度和极间距离固定之后,与海水的流速有关系,电解产物的量因流速增加而趋向降低。流速的大小与氢氧化镁的形成和沉积也有关系。一般流速控制在0.60—0.70米/秒之间较好。

3. 电流效率的计算

电流效率是衡量电流密度、极间距离、流速三者之间相互关系的最佳指标,以百分数表示,比用电流密度和总产量的关系更能明确地说明问题。电流效率是电解时实际的产量和按法拉第电解定律计算的理论产量之比。电流效率可按下式计算:

$$E_f = 0.75 \times \frac{P \times Q}{I} \times 100 \dots\dots (8)$$

E_f = 电流效率

P = 活性余氯量 (克/米³)

Q = 海水流量 (米³/秒)

I = 直流电流

0.75 = 常数

4. 电功消耗率

电功消耗率通常以千瓦·时/吨-氯 (Kwh/T-Cl) 表示,它是衡量电解产量的经济指标,亦即产生单位重量的氯所消耗的电力。这对使用部门是很重要的。因此,一套电解海水的装置,必须从每个组成部分都注意到经济性。恰当的选取电流密度范围,可以得到合理的电功消耗率。电功消耗率可按下式计算:

$$W_t = \frac{I \times V}{A} \dots\dots\dots (9)$$

W_t = 电功消耗率

I = 直流电流 (安培)

V = 直流电压 (伏)

A = 总的氯产量 (公斤/时)

5. 氯化海水中的活性氯

电解后的海水是氯化了的海水, 它防除海洋附着生物的作用是其活性氯。活性氯一般是指总活性氯, 包括 HOCl 、 OCl^- 、 NH_2Cl 和 NHCl_2 等。化合性活性氯系指 NH_2Cl 、 NHCl_2 以及其它的氯胺类。自由活性氯系指 NOCl 和 OCl^- 等。氯化海水中的活性氯主要是以 NaOCl 的形式存在, 由于海水中含有少量的胺类, 氯与海水中的胺类化合形成 NH_2Cl 、 NHCl_2 等的化合性活性氯, 但是数量极微。 NaOCl 是一种不稳定的化合物, 而氯胺则比较稳定。测定活性氯的方法很多, 但是以碘量法和比色法最常用, 也有用分光光度法和电流滴定法测定的。从电解槽流出的氯化海水含活性氯的量很高, 不能直接进行测定, 应稀释到测量方法允许的程度再行测定。由于活性氯的不稳定性, 取样和稀释样品应尽量准确迅速, 以免造成不应有的误差。

6. 电解海水的加注和对附着生物的致死效果

经过电解后的海水, 含有高浓度的活性氯, 把这种海水注入冷却水管系统, 与冷却水混合, 使冷却水中含有防除附着生物附着所必需的活性氯量。由于海水中含有较多的有机物, 消耗一定量的活性氯, 因此需要在冷却水管系统的进出口处及时取样检查活性氯的含量, 以便对阳极电流密度进行调整, 或者通过控制电解海水的注入量, 维持防除附着生物所需要的活性氯量。电解装置和冷却水管系统的连接如图 3。如果用于防除水下表面的附着生物, 要在水下表面的适当位置加装使电解海水沿表面扩散的设备。

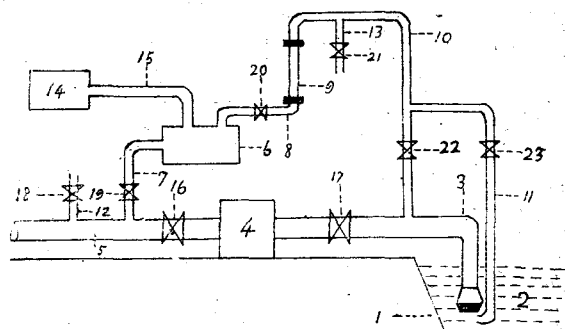


图 3 电解海水系统和冷却水系统的连接示意图

1. 陆地, 2. 水源, 3. 冷却水进水管,
4. 水泵, 5. 冷却水管, 6. 电解槽,
7. 电解槽进水管, 8. 电解槽出水管, 9.
- 流量计, 10. 电解槽至冷却水的输水管,
11. 由10分支至冷却水管入口处的支管,
12. 取样管, 13. 取样管, 14. 直流电源,
15. 电线, 16—23. 阀门。

冷却海水中活性氯的含量, 根据防除附着生物的需要, 应当维持一最低的有效剂量。附着生物对活性氯的抵抗能力因种类不同而各异, 对成体和幼体的有效剂量也不相同。附着生物附着在物体表面上, 是在幼体阶段后期发生变态附着的。因此, 维持冷却水中物体表面的边界层中活性氯对幼体的有效剂量是最经济的。几种重要附着生物对不同浓度活性氯的抵抗能力如表 2。关于附着生物幼体对活性氯的抵抗能力研究的很少, 无具体数据可供参考。但可参照成体的有效剂量。因为对于幼体的有效剂量不会超过成体。在实际应用时, 除了定期在冷却水管的进出口处检查活性氯外, 在出水口处定期检查水体中附着生物幼体生活状态, 用来判断防除效果也是必要的。

表 2 是用不同浓度的活性氯对几种主要附着生物进行连续处理的结果, 每日检查存活的百分数。从表中可以看出, 活性氯维持在 10ppm (ppm 为百万分之一) 时, 连续处理的时间较短, 1ppm 时连续处理的时间较长。活性氯对于成体附着生物的毒性机理尚不清楚。由于冷却水从进水口到出水口流经的时间虽然比较短, 但水中始终维持着一定浓度的活

表2 氯化海水处理几种主要附着生物的存活率(%)

活性氯浓度 (ppm)	附着生物名称	连续处理日期(日)											
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	15
10	海葵 (Anemone)	100	100	100	50	0	0						
	贻贝 (mussel)	100	95	65	35	10	0						
	藤壶 (Barnacle)	90	20	0	0	2	0						
	草台虫 (Mugola)	100	0	0	0	0	0						
	苔藓虫 (Bugola)	100	0	0	0	0	0						
2.5	海葵	100	100	100	100	75	60	50		0			
	贻贝	95	95	85	35	20	0	0		0			
	藤壶	100	50	25	5	0	0	2		0			
	草台虫	100	0	0	0	0	0	0		0			
	苔藓虫	100		0	0	0	0	0		0			
1	海葵	100	100	100	100		100		100		100	100	100
	贻贝	100	100	75	65		45		35			12	0
	藤壶	100	90	90	50		25		0		0	2	0
	草台虫	100	100	100	0		0		0		0	0	0

性氯,故对附着生物具有毒杀作用。活性氯在冷却管道系统内如何对附着生物的幼体起到毒杀或驱除的作用,还尚待研究。据有关报道,当流速到达6英尺/秒时(1英尺=0.305公尺),附着生物便不能附着,3英尺/秒时藤壶已不能附着。有人认为低浓度活性氯对成体附着动物的毒杀作用,在于使动物本身长时间的饥饿而引起的。总之活性氯对附着生物的毒理作用有待研究。

结 束 语

电解海水防除附着生物是近十几年中发展起来的一项新技术,在工厂冷却海水管道系统和船舶冷却水管道系统中防除附着生物已得到广泛的应用。防除船底附着生物的电解装置正在研究过程中,防除船底附着生物,需要在船底

的龙骨处附设微孔喷管,借助高压使含活性氯的海水沿船体表面向上扩散,形成一含活性氯的边界层,用来防除附着生物附着。另一种设想是在船体的舷侧设置可移动的长电极,阳极和阴极用绝缘体隔开固定在一起,当船舶停航时,把电极投放在舷侧通电防除附着生物。再则是在船底设置固定电极,通电进行防除。

电解海水防除附着生物,阳极材料是很重要的,目前虽认为铂或铂-钛电极是比较理想的,但因铂是贵重金属,其损耗率为0.46—2.6克/吨-氯,故不能普遍应用。石墨电极虽不耐腐蚀,而且电流效率低,但因其价格低廉,取材容易,又可做极性倒转清除氢氧化镁沉淀,故仍有有用石墨做阳极的。二氧化铅电极虽有较高的电流效率和耐腐蚀性,但只限做阳极使用,不能用极性倒转的方法清除氢氧化镁

世界大洋的锰结核

俞 旭

(中国科学院海洋研究所)

大洋的底部蕴藏着丰富的矿产资源，而赋存于深海沉积物表层的锰结核，就是其中最具有经济价值的一种。早在1872年到1876年之间，深海调查船“挑战者”(Challenger)号在其环球海洋考察过程中，就发现世界各大洋广泛分布着铁锰结核。其后，不少学者从学术的角度，对它进行过一系列的调查和研究。

1957年，作为国际地球物理年研究计划的一部份，美国加利福尼亚大学海洋资源研究所对这些深海结核进行了系统的调查；与此同时，斯克利浦斯海洋研究所又发现了太平洋上富钴的锰结核。这两项研究成果引起了科学界的注意，促使人们认识到大洋底部的这些锰结核，将为工业金属提供重要的经济资源，成为人类巨大的财富。

本世纪六十年代以来，由于世界金属工业生产的迅速发展，矿产资源的需求量与年俱增，而陆地上的金属矿产经逐年消耗，日趋枯竭。无法长期保证工业生产对金属资源的不断增长的需要。这就迫使人们不得不把注意力从陆地转向海洋，把希望寄托在水深数千公尺以下的深海含有几十种金属元素的锰结核的开发和利用之上。

七十年代开始，有关深海锰结核的调查，勘探，开采技术及至工艺处理等方面的工作都有了迅速的发展，长期以来未能解决的某些技术问题和理论问题都出现了许多新的突破。这就使得人们曾长期幻想而又一时无法实现的深海探矿的巨大工程迅速地提到人类的议事日程上来了，而且即将成为现实。当前，从事国际海域锰结核的调查和勘探活动相当活跃。据联合国所属经济和社会福利委员会统计世界大洋目前已发现五百多处有经济远景的锰结核矿区。有的国家已经在国际海域测绘了详细矿区图，计算了储量和品位，研制了深水开矿的设备，制订了具体的工程计划，有的国家则已开始组织联合企业准备大规模的金属生产。世界上一股调查、勘探大洋锰结核的热潮正在兴起。这个问题，目前也成了国际海洋法中最有争议的焦点之一。

从科学技术的角度上来看，这将是矿业史上从陆地转到深海进行大规模开采金属的新阶段。它标志着人类向地球索取自然资源的一次新的重大挑战。

沉淀在电极上的积附。

电解海水的电功消耗率因选用的阳极材料不同而有差异，一般在5,500—6,500千瓦·时/吨-氯左右，这一数值与氯-碱工业上的2,800—3,500千瓦·时/吨-氯比较是高的。但是使用工业液体氯，需要容器、运输，特别液体

氯是剧毒品，对人体危害大，容易出事故等，液体氯又是有机合成工业的重要原料。所以用电解海水的方法防除附着生物是比较安全经济的，因此，在生产上得到应用。这一方法进一步完善后，应用的范围将会更加扩大。