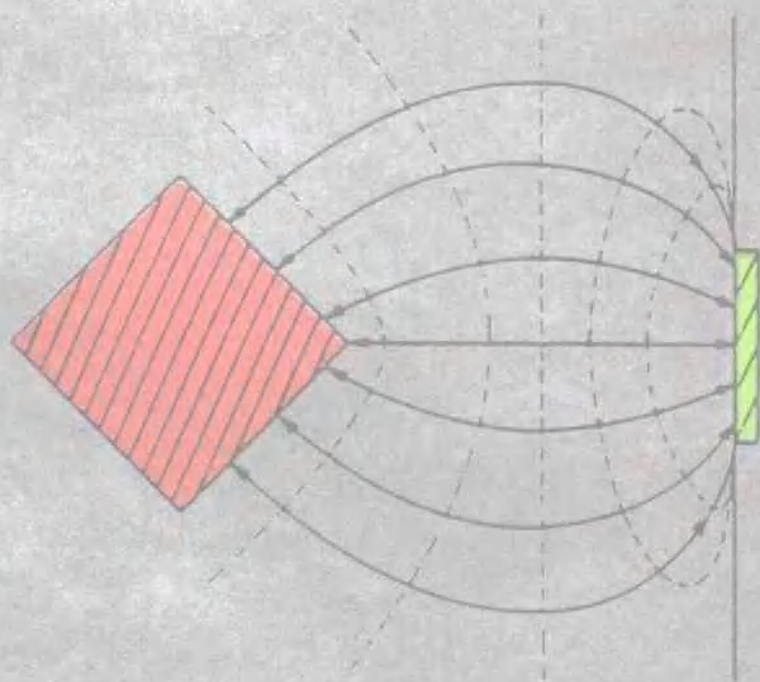


电解工程

陈延禧 编著



天津科学技术出版社

370946

电 解 工 程

陈延禧 编著



天津科学技术出版社

津新登字(90)003号

责任编辑:宗 洁

电 解 工 程

陈延禧 编著

*

天津科学技术出版社出版
天津市张自忠路189号 邮编 300020
天津新华印刷二厂印刷
新华书店天津发行所发行

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14.5 字数 369 000

1993年5月第1版
1993年8月第1次印刷
印数:1—2 000

ISBN 7-5308-1344-7/TQ·3 定价:13.20元

内 容 简 介

本书分为两部分,第一部分包括前四章,分别介绍了电化学基础、电化学工程、电化学反应器及电极材料与膜材料的基本概念、基本理论。第二部分包括后六章,介绍了工业电解的主要应用,包括氯碱工业、无机电合成、有机电合成、金属的电解提取与精炼、熔盐电解及电解加工。

本书可供大专院校电化学专业、应用化学专业以及与应用电化学有关的化工、能源、冶金、环保专业师生作为教材或教学参考书,也可供从事工业电解及有关部门的工程技术人员学习参考。



DLA-31 0

前言

电解工程是应用电化学中规模最大,最具电化学工程特点的组成部分。它不仅形成了若干独立的工业部门,如氯碱工业、无机及有机电合成工业、铝电解工业、金属的电解提取与精炼工业等,在国民经济中居重要地位,而且其原理、方法、工艺还可用于金属加工、环境保护及水处理等领域,并可供化学电源及电镀工业借鉴。

本书是在天津大学电化学专业“电解工程”教材的基础上编写的。此次出版前,在内容及结构两方面已作全面的修改和补充:增加了电化学基础、电化学工程、电化学反应器、电极材料和膜材料四章,重新撰写了氯碱工业、无机电合成、有机电合成三章,变动较小的金属电解提取与精炼,熔盐电解和电解加工三章,也有所增删,补充了一些新的内容。

全书共十章。第1~4章为基础部分,第5~10章为应用部分。考虑到很多从事工业电解及应用电化学科研、生产的读者未系统学习过电化学,第一章电化学基础将提供最重要的电化学基本知识。第二章电化学工程和第三章电化学反应器是本书新增的重点内容,它构成一门新的学科——电化学反应工程的核心。这对于面向21世纪的电化学工程师是颇为需要的。为此,在编写书稿时,既吸收了天津大学电解学科组及作者近十年来有关电化学工程基础研究的一些成果(其中数项获得国家自然科学基金的资助),也利用了作者1987~1992年间为天津大学电化学专业讲授“电解工程”的教学经验,同时参考了国外新近出版的几种电化学工程专著。这两章内容,亦可单独抽出,作为电化学专业的选修课“电化学反应工程”的参考教材。本书第二部分(第5~10章)介绍了工业电

解的主要应用,包括氯碱工业、无机电合成、有机电合成、金属的电解提取与精炼、熔盐电解、电解加工。在每一章中均着重阐述有关工业电解原理的诸问题,对于主要技术经济指标(如电流效率、槽电压、电耗等)及其影响因素、生产控制要点、主要生产设备(电化学反应器)亦分别予以讨论,并力求反映本领域的发展动态。其中若干章节也吸收了作者的研究成果。书中每一章末都列出了主要参考文献,可供读者进一步的查阅。

国内目前尚无相同的书籍问世,我们希望本书不仅可作为高等学校电化学专业、应用化学专业,以及涉及工业电解的各种化工、冶金、能源、环保专业的教材或教学参考书,适应我国教育改革中拓宽专业的需求,也可供工业电解和应用电化学各部门的工程技术人员学习和参考。

天津大学应用化学系领导对本书的出版给予了支持和帮助。天津大学电解学科组主任、中国氯碱工业协会顾问沈曼丽教授对本书的编写给予了热情鼓励和关心,并与张国衡教授在百忙中仔细审阅了书稿,提出了许多宝贵意见。谢世安高级工程师撰写了有机电合成一章。在本书付梓之际,作者谨对上述帮助一并表示深切的谢意。

本书由初稿至正式出版,虽数易其稿,反复修改,补充新的材料,但终因作者水平有限,错误及不妥之处难免,恳请读者指正。

陈延禧

1993年1月于天津大学

电化学教研室

目 录

第一章 电化学基础	(1)
§ 1-1 引言	(1)
§ 1-2 电解液的基本性质	(5)
§ 1-3 电化学热力学	(11)
§ 1-4 电极与溶液界面的性质	(16)
§ 1-5 不可逆电极过程	(23)
§ 1-6 电子转移和电化学极化	(27)
§ 1-7 液相传质和浓度极化	(31)
§ 1-8 气体电极过程	(37)
§ 1-9 电化学催化	(43)
§ 1-10 金属电极过程	(48)
参考文献	(55)
第二章 电化学工程	(57)
§ 2-1 电化学工程中的质量因数	(57)
§ 2-2 电化学工程中的传质过程	(65)
§ 2-3 电化学工程中的热传递与热衡算	(67)
§ 2-4 电极表面的电位及电流分布	(72)
§ 2-5 析气效应	(92)
§ 2-6 电化学工程中的优化	(99)
参考文献	(103)

第三章 电化学反应器..... (104)

§ 3-1 电化学反应器的分类 (105)

§ 3-2 两种典型结构的电化学反应器 (107)

§ 3-3 结构特殊的电化学反应器 (112)

§ 3-4 电化学反应器的工作特性 (123)

§ 3-5 电化学反应器的联结与组合 (133)

§ 3-6 电化学反应器的设计 (140)

参考文献..... (145)

第四章 电极材料和膜材料..... (146)

§ 4-1 碳和石墨电极 (146)

§ 4-2 金属氧化物电极 (153)

§ 4-3 其它的不溶性阳极材料 (165)

§ 4-4 阴极材料 (166)

§ 4-5 多孔性隔膜 (172)

§ 4-6 离子交换膜 (176)

参考文献..... (190)

第五章 氯碱工业..... (191)

§ 5-1 概述 (191)

§ 5-2 食盐水溶液电解的理论基础 (196)

§ 5-3 隔膜电解法 (209)

§ 5-4 离子膜电解法 (234)

§ 5-5 水银电解法 (247)

参考文献..... (252)

第六章 无机电合成..... (253)

§ 6-1 概述 (253)

§ 6-2	氯酸盐	(255)
§ 6-3	高氯酸盐	(264)
§ 6-4	次氯酸盐	(268)
§ 6-5	电解二氧化锰	(274)
§ 6-6	高锰酸钾	(275)
§ 6-7	过二硫酸盐及过氧化氢	(278)
§ 6-8	水电解	(279)
§ 6-9	氟	(284)
参考文献		(287)
第七章 有机电合成		(288)
§ 7-1	引言	(288)
§ 7-2	有机电合成的分类	(294)
§ 7-3	有机电合成中的若干实际问题	(301)
§ 7-4	有机电合成的工业实例	(308)
参考文献		(318)
第八章 金属的电解提取与精炼		(319)
§ 8-1	概述	(319)
§ 8-2	金属电解提取与精炼的电化学原理	(321)
§ 8-3	金属电解提取与精炼的工程原理	(334)
§ 8-4	锌的电解提取	(339)
§ 8-5	铜的电解精炼	(350)
§ 8-6	用电解法制取金属粉末	(362)
参考文献		(368)
第九章 熔盐电解		(369)
§ 9-1	概述	(369)
§ 9-2	熔盐电化学基础	(370)

§ 9-3 铝电解原理	(382)
§ 9-4 铝电解的工艺及设备	(398)
§ 9-5 镁的熔盐电解	(414)
§ 9-6 碱金属的熔盐电解	(418)
参考文献	(418)
第十章 电解加工	(420)
§ 10-1 引言	(420)
§ 10-2 电解加工的原理	(422)
§ 10-3 电解加工工艺	(427)
§ 10-4 电解加工设备	(439)
§ 10-5 电解加工的应用	(440)
参考文献	(446)
符号表	(447)

第一章 电 化 学 基 础

本章是为那些未系统学习过理论电化学的读者编写的。在此我们将简明地阐述阅读本书所需的电化学基本概念和原理,并力求在省略详尽分析和定量推导的原则下,使读者对于现代电化学的基础理论,获得较完整的、初步的了解,作为以后各章起点,完成必要的知识准备。

深入的了解,读者可参阅本章末所附的参考文献。

§ 1-1 引 言

一、电化学的研究对象

发生在第一类导体(电子导体)和第二类导体(离子导体)界面上的有电子得失的反应称为电化学反应。而研究电化学反应的科学称为电化学。

一些文献将电化学称为研究电能和化学能相互转化的科学,虽非错误,却不够全面和确切,因为这一定义未能概括一些机理完全属于电化学反应的研究对象,诸如金属在电解质溶液中的腐蚀。

显然按照上述的定义,区分、认识电化学反应的两个关键因素是:

- (1) 反应必须发生在两类导体的界面上;
- (2) 反应中应有电子的得失。

由于两类导体通常构成两相,所以电化学反应显然属于异相反应。由于反应涉及电子的得失,所以电化学反应当然是氧化还原反应。但氧化还原反应却不一定构成电化学反应,例如它可在一相中进行,即均相的氧化还原反应。

工业利用的电化学反应,都是在电化学反应器中进行的(详见第三章电化学反应器)。按功能,电化学反应器可分为电解槽和自发电池两大类。前者是在外电源的作用下,由外部通入电流后发生电化学反应,实现各种工业电解、电镀(处于充电状态的蓄电池亦应属于此类反应器);后者则包括原电池、蓄电池和燃料电池,它们都可以自发地进行电化学反应,产生电能。

任何电化学反应器都由两个电极和电解质构成。若按电位高低区分电极,则电位较高的电极称为正极,电位较低的电极则称负极。若按电极上发生的反应区分电极,则发生氧化反应的电极称为阳极,发生还原反应的电极称为阴极。在电解槽中,正极即阳极,负极即阴极,二者一致,不易混淆。在化学电源中则不然,在工作状态下(放电时)负极是阳极,正极则是阴极;而在充电时,正极成为阳极,负极则为阴极。为了避免混淆,化学电源的电极,宜分别称为正极和负极。

电化学反应器中使用最广泛的电解质是电解质水溶液,此外还包括非水电解质溶液、熔融电解质和固体电解质。

二、法拉第电解定律

1833年英国科学家 M. Faraday 提出的法拉第电解定律揭示了电化学反应中物质与电量的关系以及物质的电结构。其正确表述为:在电化学反应中,通过两类导体界面的电量与界面上生成的物质数量成正比。这一定律的物理实质是:参加电化学反应的粒子既具有质量,又荷载一定的电量,它们在体相(电解液中)的运动,是物质和电荷的传递过程,而在两类导体界面上进行的有电子得失的反应(即电化学反应),则产生了新的物质。

在电化学中,法拉第定律还常以另一简单的方式表述:如电化学反应中得失的电子数为 n ,则界面上每通过 1 法拉第电量(符号:1F),应生成 $\frac{1}{n}$ mol 的物质。1F 表示 1 mol 电子的电量,即数量为阿伏加德罗数(6.0221367×10^{23}) 个电子的电量,

$$1F = (6.0221367 \times 10^{23}) \times (1.6021892 \times 10^{-19})C/mol \\ = 96486C/mol \quad (C \text{ 为库仑})$$

如以电化学工程中常用的安时(Ah)或安分(A·min)表示,1F相当于 26.8Ah 或 1608A·min。

这是由于,在电化学反应中 $\frac{1}{n}$ mol 物质的生成,恰好消耗了 1mol 电子。例如,对于析氯反应 $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$, $n = 2$,即每生成 1 个 Cl_2 分子需 2 个电子,所以每通过 1F 电量,应生成 $\frac{1}{2}$ mol 的 Cl_2 即 35.5g Cl_2 。

由于每一电化学反应器都有两个电极,即形成两个一、二类导体界面,因此通过 1F 电量时,每个界面上皆应生成 $\frac{1}{n}$ mol 的物质。

在处理实际问题时,直接运用法拉第定律计算并不方便,一般采用“电化当量”(符号:K),其定义为:界面上通过单位电量时所生成的物质数量。当使用不同的单位时,同一物质的电化当量具有不同的数值。在电解工程中,尤其是计算电能消耗时,希望掌握生成单位质量物质所需的电量,称为理论耗电量(k),它是电化当量的倒数,即

$$k = \frac{1}{K} \quad (1-1)$$

例如,对于 Cl_2 ,其电化当量为 $K = 1.323g/Ah$,则生成 1 吨 Cl_2 的理论耗电量为

$$k = \frac{1000}{K} = \frac{1000}{1.323} = 755.86 \approx 756kAh/t$$

显然,对于工业电解,物质的电化当量愈大,理论耗电量愈小,愈为有利,因为这使电耗降低。反之,对于化学电源,电化当量愈小则更有利,因为这将使产生单位电量所需的活性物质数量减少。

法拉第定律是自然界中最严格的定律之一,它不因物质品种、性质、反应条件而改变,但在电化科研和生产中常发现表观的偏差,即电化学反应的产物少于(有时也可能多于)理论计算值。这

是由于存在以下原因：

(1) 电极反应未按预定的模式进行，同时发生了其它的反应，即副反应。例如氯碱工业的阳极反应为析 Cl_2 反应，但有时同时发生析 O_2 反应，使析 Cl_2 电流效率降低。

(2) 由于次级反应的发生，消耗了反应产物。

(3) 由于化学反应或机械作用等其它原因导致产物的消耗或产物的生成。

为此，提出了“电流效率”(η) 这一概念，其定义可以两种方式给出，即

(1) 对于一定的电量

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极反应实际生成的物质质量}}{\text{按法拉第定律计算应生成的物质质量}} \quad (1-2)$$

(2) 对于一定量物质

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按法拉第定律计算所需的电量}}{\text{实际消耗的电量}} \quad (1-3)$$

在化学电源中，则常以“活性物质利用率”来表示相似的概念，即一个电极的实际容量(能释出的电量)与理论容量(按法拉第定律计算)之比，称为活性物质利用率。

表 1-1 给出了一些常见物质的电化当量及理论耗电量。

表 1-1 常用元素的电化当量

元素	元素符号	原子量	化合价	密度 g/cm^3	电化当量 K g/Ah	理论耗电量 k kAh/t
铁	Fe	55.85	2	7.866	1.0416	9.601×10^3
			3		0.694	
镍	Ni	55.89	2	8.90	1.095	9.132×10^2
			3		0.730	1.3699×10^3
铬	Cr	52.01	3	7.138	0.647	1.546×10^3
			6		0.324	3.086×10^3

续

元素	元素符号	原子量	化合价	密度 g/cm ³	电化当量 k g/Δh	理论耗电量 k kAh/t
钛	Ti	47.90	2	4.525	0.894	1.119×10^4
			4		0.447	2.237×10^3
钴	Co	58.94	2	8.83	1.699	9.099×10^2
			3		0.733	1.364×10^4
铜	Cu	63.54	1	8.93	2.372	4.216×10^2
			2		1.186	8.43×10^2
铝	Al	29.97	3	2.69	0.373	2.681×10^3
镁	Mg	24.32	2	1.737	0.454	2.203×10^3
锰	Mn	54.93	2	7.3	1.025	9.756×10^2
			3		0.683	1.464×10^3
锌	Zn	65.38	2	7.140	1.220	8.197×10^2
锑	Sb	121.76	3	6.09	1.514	6.605×10^2
钨	W	183.92	5	19.24	1.374	7.278×10^2
			6		1.145	8.734×10^2
氧	O ₂	16	2		0.597	1.675×10^2
氢	H ₂	1.008	2		0.041	2.439×10^4
氯	Cl ₂	35.457	2		1.323	7.559×10^2
溴	Br ₂	79.916	2		2.982	3.35×10^2
氟	F ₂	19.00	2		0.709	1.110×10^3

§ 1-2 电解液的基本性质

电化学反应是发生在第一类导体和第二类导体界面上的氧化还原反应,前一种导体为电极,后者则为电解液。所以电解液是构成电化学体系、完成电化学反应不可缺少的条件,是电化学反应器的重要组成部分;电解液还可能是电化学反应原料的提供者。例

如,在氯碱工业中,产物氯和烧碱都来自氯化钠,它是以电解液(饱和盐水)的形态不断加入电解槽中的;电化学反应器中的各种传递过程(传质、传热、通电等)也都与电解液的性质及其流体力学状态密切相关。

电解液按其组成及结构可分为电解质溶液和熔融电解质两大类。前者按溶剂又可区分为电解液水溶液和非水电解质溶液两种。虽然应用最多的是电解质水溶液,但在电解工程中,熔融电解质(见第9章熔盐电解)和非水电解质(见第7章有机电合成)均有重要应用。

电解液的性质对于电化学过程的进行及电化学反应器的性能影响颇大,其性质包括多种,如密度、粘度、比热、表面张力等,这里讨论的仅是与电化学关系最密切的几种,即电解液的电导率及离子的电迁移、电解质的活度系数。其它性质则在有关章节述及。

一、离子的电迁移和迁移数

离子在电场作用下的定向运动称为电迁移,它是电解液导电的原因,并决定溶液电导率的高低。离子的电迁速度除与其本性有关外,并受溶剂性质、电解液浓度、温度等因素及电极之间电位梯度的影响。通常将单位电位梯度,即每米1伏特(1V/m)下离子的运动速度称为离子的淌度,其单位为: $\text{ms}^{-1}/\text{Vm}^{-1} = \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。表1-2为 25°C 时,在无限稀释溶液中一些离子的淌度(u_0):

表 1-2 25°C 时无限稀溶液中离子的淌度

正离子	$u_0, \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$	负离子	$u_0, \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$
H^+	36.30×10^{-8}	OH^-	20.50×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}	SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}	Cl^-	7.91×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}	NO_3^-	7.40×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}	HCO_3^-	4.61×10^{-8}

由于电解液中存在多种离子,它们在电场作用下都可电迁、荷

载电流,因此采用离子迁移数(t_i)这一概念来表示*i*种离子对导电的贡献,其定义为:

$$t_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \quad (1-4)$$

或
$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} \quad (1-5)$$

式中 Q_i ——第*i*种离子迁移的电量;

I_i ——第*i*种离子迁移的电流。

离子迁移的电量,实际取决于该离子的运动速度(淌度)及其荷载的电量(由离子价态及浓度决定),因此离子迁移数还可表示为

$$t_i = \frac{|z_i| u_i c_i}{\sum |z_i| u_i c_i} \quad (1-6)$$

式中 z_i ——离子的价态;

u_i ——离子的淌度;

c_i ——离子的浓度。

当电解质存在多种离子时,所有离子的迁移数之和应为1,即 $\sum t_i = 1$ 。

在电化学研究中常采用添加支持电解质(或称局外电解质)的方法来减小某种离子的迁移数,即降低它在电迁移中的贡献。

二、电解液的电导及电导率

电解液的导电能力称为电导(L),是其电阻(R)的倒数,即 $L = \frac{1}{R}$ 。在SI制中,其单位称为西门子,符号为S,量纲为 $S = A \cdot V^{-1}$,即 Ω^{-1} 。与电阻相似,电解液的电导,也与导电截面及液层的长度(厚度)有关,即

$$L = \kappa \frac{S}{l}$$

式中 S ——电解液的导电截面积;

l ——电解液的长度。

κ (kappa)称为电导率或比电导,是单位长度(1m或1cm)、单位截面积(1m²或1cm²)的电解液具有的电导,在SI制中,其单位为