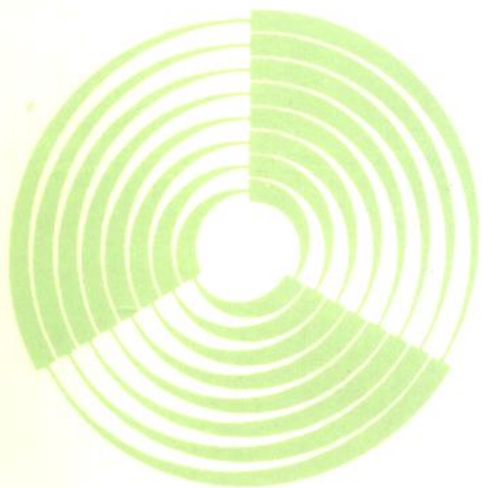




电化学工程导论

● 吴辉煌 许书楷 编著

INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL ENGINEERING

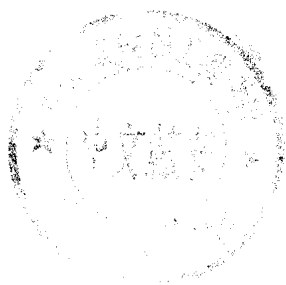


● 厦门大学出版社

413164

电化学工程导论

吴辉煌 许书楷 编著



厦门大学出版社

13164



[闽]新登字 09 号

电 化 学 工 程 导 论

吴辉煌 许书楷 编著

周绍民 审阅

*

厦门大学出版社出版发行

福建省新华书店经销

三明地质印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 9.125 印张 2 插页 227 千字

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—1500 册

ISBN 7—5615—0836—0/O·51

定价:6.80 元

内容简介

本书介绍电化学工程学中的主要概念和基本原理。全书分六章,即绪论、电化学热力学与动力学、物料衡算与能量衡算、电化学体系中的传输过程、电流分布、电化学反应器设计。本书可作为电化学工程、化学工程和应用化学等专业的本科生和研究生的教学参考书,也可供从事电解、电合成、电冶金、电镀、化学电源、环境治理以及防腐蚀工程等方面工作的技术人员参考。

前 言

电化学工程学是现代化学工程科学中的新分支。追溯历史,它萌发于本世纪 40 年代末,并于 60 年代末形成了初步的理论框架。电化学工程学的问世结束了电化学过程的开发、设计与操作全凭经验的漫长历史,推动了电化学工业进入了崭新的发展时期。当前电化学工程理论发展相当迅速,并被日益广泛地应用于电化学工业各个部门的技术改造和新过程的研究开发。

电化学反应是包含电子导体/离子导体界面上电子传递步骤的异相化学反应。电极表面上的反应速度分布受到电解质溶液的电导率、传质过程、电极反应动力学以及电化学反应器的几何构型等诸多因素的影响。电化学反应器中各种基本过程的互相作用如此复杂,这就要求将理解这些现象所需的科学和工程原理融合一体。电化学工程学便是迎合这种需要而发展起来的学科,堪称为电化学与化学工程学的交叉科学。电化学工程学的基本内容可分为基础和应用两大部分:前者包括电化学热力学、电化学动力学、物料衡算和能量衡算原理、电化学传输过程、电流和电位分布理论等,后者包括电化学反应器的理论分析与设计、放大方法、过程的经济优化、实验室与中试车间的实验技术、过程控制等。鉴于有关这一学科的中文著作甚为少见,本书拟系统而简要地介绍该领域中最重要概念与原理。我们希望本书能有助于电化学相关专业和化学工程专业的学生扩大知识面,培养和提高解决实际问题的能力,与此同时能为电化学工业各个部门的科技工作者提供有用的信息。

在既定的篇幅范围内如何突出所述学科的中心内容,是一个

值得探讨的问题。考虑到读者的理论基础不尽相同,似有必要在书中述及某些在电化学工作者或化学工程师看来非常基本的概念。另一方面,虽然多组分浓电解质溶液的传输性质;扩散、迁移和对流并存下的传质过程;静止或流动溶液中各种几何构型的实际电极上的电流分布;新相的电化学形成;以及间歇或流动体系中复合过程的模型化等都是电化学工程基础研究中最重要的现行课题,但是由于这些问题往往涉及繁杂的数学处理,书中只好从简或从略,有的只提供参考文献,但愿这不会严重影响学科先进性的充分体现。作者的学识有限,书中错漏之处在所难免,敬请批评指正。

厦门大学化学化工学院对我们的工作给予热情的帮助和大力的支持,厦门大学出版社为本书的出版付出了辛勤的劳动,谨致衷心的感谢。

吴辉煌 许书楷
于厦门大学
1992年2月

目 录

前言	(1)
第一章 绪论	(1)
1.1 工业电化学过程	(1)
1.1.1 电化学工业概况	(1)
1.1.2 氯碱生产	(2)
1.1.3 金属的提取与精炼	(7)
1.1.4 有机物电合成	(14)
1.2 电化学过程设计与管理的若干概念	(18)
1.2.1 过程设计的基本考虑	(18)
1.2.2 成本分析	(20)
1.2.3 品质因数	(22)
1.3 电解过程的经济优化	(24)
1.3.1 数学模型	(24)
1.3.2 基于不同评估标准的优化	(26)
参考文献	(31)
第二章 电化学热力学与动力学	(33)
2.1 电化学热力学	(33)
2.1.1 可逆电池的开路电压	(33)
2.1.2 平衡电极电位	(36)
2.1.3 膜电位	(38)
2.1.4 电解质的活度与活度系数	(42)
2.2 电极反应的动力学方程	(46)
2.2.1 电极/溶液界面区的结构与性质	(46)
2.2.2 简单电荷传递反应	(51)

2.2.3 多步骤电极反应	(55)
2.2.4 动力学参数的意义和测定	(58)
2.2.5 非反应性物种吸附对反应速度的影响	(63)
2.3 浓差极化	(65)
2.3.1 传质的影响——Nernst 扩散层模型	(65)
2.3.2 极限扩散电流与扩散过电位	(67)
2.3.3 传荷与传质联合控制时的 $j \sim E$ 关系	(70)
2.3.4 传质速度测定的极限电流技术	(71)
2.4 电催化	(73)
2.4.1 电极的催化作用	(73)
2.4.2 间接的电化学转化	(77)
2.4.3 工业电化学过程中的电极	(79)
参考文献	(82)
第三章 物料衡算与能量衡算	(83)
3.1 物料衡算	(83)
3.2 电压衡算	(87)
3.2.1 电解过程的能量效率和电压效率	(87)
3.2.2 电压衡算式:影响槽电压的因素	(88)
3.2.3 电解质溶液的电导率	(90)
3.3 能量衡算	(94)
3.3.1 能量衡算的一般关系式	(94)
3.3.2 非等温操作与热衡算	(95)
3.3.3 流动反应器中的压力降	(97)
参考文献	(102)
第四章 电化学体系中的传输过程	(103)
4.1 电解质溶液中的传质方程	(103)
4.1.1 传质方程的一般形式	(103)
4.1.2 溶液中的电荷传输	(104)
4.1.3 传质方程中迁移项可略的两种情况	(106)
4.1.4 浓电解液中的传质	(108)

4.2	对流传质的理论分析	(110)
4.2.1	流体力学的若干概念	(110)
4.2.2	对流传质的理论方法	(115)
4.2.3	层流条件下平板电极上的传质	(118)
4.2.4	湍流条件下的对流传质	(123)
4.3	二维电极的传质公式	(129)
4.3.1	自然对流条件下的竖直电极	(129)
4.3.2	旋转圆盘电极	(131)
4.3.3	旋转圆筒电极	(132)
4.3.4	平行板反应器	(134)
4.3.5	气体析出电极	(137)
4.4	三维电极	(143)
4.4.1	多孔介质中流体的传输性质	(143)
4.4.2	固定床电极和流化床电极的传质系数	(146)
4.4.3	多孔电极的宏观均一模型	(149)
4.5	隔膜和离子交换膜中的传输	(152)
4.5.1	分离器的种类与选择	(152)
4.5.2	隔膜中的传输	(156)
4.5.3	离子交换膜	(160)
	参考文献	(163)
	附录 矢量与张量	(166)
第五章	电流分布	(168)
5.1	一次分布与二次分布	(168)
5.1.1	概述	(168)
5.1.2	一次电流分布	(171)
5.1.3	二次电流分布	(173)
5.1.4	电位分布	(177)
5.2	三次分布	(178)
5.2.1	一般情况	(178)
5.2.2	极限电流条件下的情况	(181)

5.2.3 其它类型过电位对电流分布的影响	(182)
5.3 三维电极中的电流电位分布	(182)
5.3.1 二次电流分布	(182)
5.3.2 电位分布	(187)
5.3.3 三次分布	(188)
5.4 电镀中的电流分布问题	(190)
5.4.1 宏观分散能力及其判据	(190)
5.4.2 整平作用	(192)
5.4.3 存在平行电极反应时的电流分布	(193)
参考文献	(195)
第六章 电化学反应器设计	(198)
6.1 引言	(198)
6.2 间歇式电化学反应器	(204)
6.2.1 非循环体系:快反应	(204)
6.2.2 非循环体系:慢反应	(207)
6.2.3 电解液连续循环的间歇式反应器	(209)
6.3 连续搅拌槽式电化学反应器(CSTER)	(212)
6.3.1 在极限电流条件下操作的理想反应器	(212)
6.3.2 准极限电流条件下的情形	(217)
6.3.3 慢反应	(221)
6.3.4 电化学反应器与化学反应器的组合系统	(222)
6.4 活塞流电化学反应器(PFER):平行板电解器	(225)
6.4.1 基本设计方程和慢反应的情形	(225)
6.4.2 快速反应:均匀电流密度近似处理	(228)
6.4.3 恒电压操作	(232)
6.4.4 气体析出反应:电极电阻与溶液电阻的影响	(236)
6.4.5 双室反应器中离子迁移的影响	(242)
6.4.6 弥散对活塞流操作的影响	(244)
6.5 平行板反应器单元的組合	(245)
6.5.1 单极式与双极式的电连接方式	(245)

6.5.2 电解液串联流动与并联流动的选择	(247)
6.5.3 串联流动时的单极式反应器组	(250)
6.5.4 串联流动时的双极式反应器组	(252)
6.6 颗粒床反应器	(255)
6.6.1 金属电位恒定的模型	(256)
6.6.2 金属电位可变的模型	(261)
6.6.3 慢反应的情况	(265)
6.7 电化学反应器的结构材料	(268)
6.7.1 金属的腐蚀行为	(268)
6.7.2 常用的金属材料和碳材料	(272)
6.7.3 其它材料	(274)
参考文献.....	(275)
常用符号一览表.....	(277)

第一章 绪论

1.1 工业电化学过程

1.1.1 电化学工业概况

电化学工业已为现代社会提供大量的物质产品,在国民经济中占有一定地位。根据产品门类的不同,电化学工业大致可分为如下部门:

(1)化学品的合成 主要无机产品有 Cl_2 、 NaOH 、 H_2 , 氯的含氧酸盐, F_2 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等强氧化剂, 以及 MnO_2 、 Cu_2O 等电活性金属氧化物。主要有机产品有己二腈、四烷基铅、邻苯二甲酸、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COF}$ 、蒽醌、葡萄糖酸等。

(2)金属的提取与精炼 主要熔盐电解产品有 Al 、 Na 、 K 、 Li 、 Mg , 湿法电冶产品有 Cu 、 Zn 、 Pb 、 Ni 、 Co 、 Sn 、 Ag 、 Au 等。

(3)化学电源 常见的有锰锌电池、铅酸电池、镍镉电池, 此外有锌/空气电池、银锌电池, 常温锂电池、钠硫电池和氢-氧燃料电池等。

(4)表面精饰 包括电镀、阳极化和电泳涂漆等。镀层品种有 Zn 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Cd 、 Pb 、 Ag 、 Au 等单金属, Cu-Zn 、 Cu-Sn 、 Pb-Sn 、 Sn-Ni 、 Ni-Cr 、 Ni-Fe 等合金以及含有 PTFE 或 WC_2 等固体的复合材料。阳极化处理的金属基体主要是 Al , 此外有 Ti 、 Cu 和钢。在电解质电容器的制造中尚包含 Al 、 Nb 、 Ta 等的阳极化过程。

(5)金属加工 包括电成型(电铸)、电切削和电抛磨, 这些技术用于制造传统机械方法无法加工的金属构件。

化学品和金属的电化学制备统称为电解工业,其耗电量约占世界总发电量的 6%。文献^[1]综述了 1990 年世界电解工业主要产品的生产能力、实际产量、市场与价格、以及技术发展趋势。在化学品中氯碱是吨位最大的产品, Cl_2 的世界总年产量为 3.67×10^6 吨。在电冶中 Al 的产量最大,世界总年产量为 1.81×10^6 吨。文献^[1]的资料显示,我国的很多电解产品的产量已跻身于世界前列。

另一统计表明^[2],在美国电化学工业的总产值中电解、电源、表面精饰和其它部门所占的比例依次为 46、14、36 和 4%。

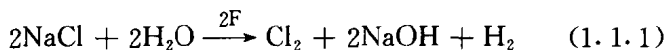
必须指出,除以上单列的工业部门外,尚有一些电化学技术与其它生产部门紧密结合并取得显著的经济效益和社会效益。电渗析、电泳、电渗脱水、电凝聚、电浮选、电过滤等电化学分离技术已成功地用于某些工业生产或废水处理中。此外,在金属防腐工程中,电化学防腐工艺发挥了不可低估的作用。

电化学工业已有 100 多年历史,许多传统过程的开发与工业化先于对过程原理本身的详细了解。但是必须看到,电化学和电化学工程理论的重大突破都为传统过程的技术革新开辟了道路,与此同时也促进了新过程的迅速工业化。Gallone^[3]评述了电化学工业的若干历史性变革以及电化学和电化学工程学所起的重要作用。电化学工业的前景是十分广阔的,随着社会需求的不断增长,它在国民经济中的地位将日益提高。从长远看,随着核能和太阳能的广泛开发和利用,许多传统的化工过程和冶金过程可望由电化学过程所替代^[4]。

电化学生产过程的工艺与设备已在许多专著^[5-7]中做了详细介绍,为了便于说明本书涉及的电化学工程原理,有必要了解若干典型的过程。

1.1.2 氯碱生产

NaCl 水溶液电解的总反应为



现代氯碱技术分为隔膜法、离子膜法和水银法三种。

(1)隔膜法

隔膜法食盐电解是历史较长的一种技术,但历经许多技术革新。此法中的电极反应为

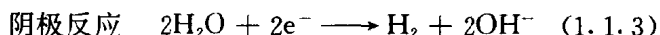
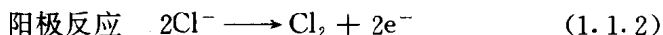


图 1.1 示出电解槽的一种构造,在阳、阴极之间置有隔膜,其作用是将两个电极反应的产物隔离以便分别收集。隔膜材料通常是石棉,它直接沉积在作为阴极的钢网上,阳极则紧靠隔膜。阳极材料原先是石墨,目前已广泛使用不溶性金属阳极,常称为 DSA (Dimensionally Stable Anode),是涂有 RuO_2 等催化剂的钛基材料。在最新型的电解槽中,钢阴极上涂盖镍合金等催化剂。30%的精制

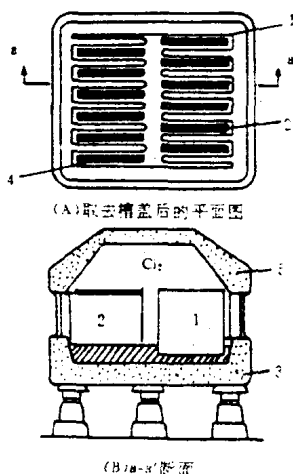


图 1.1 隔膜法食盐电解槽,(A)取去槽盖后的平面图,(B)a-a'断面

1. 阳极,2. 阴极,3. 阳极底板,4. 阳极/隔膜间隔,5 槽盖

盐水连续进入阳极室,而电解生成的碱液连续由阴极室排出。氯气和氢气分别由阳极室和阴极室上方出口汇集到各自的管道中。单槽操作电压为 $3.2\sim 3.8\text{V}$, 电流密度为 $0.15\sim 0.30\text{A}/\text{cm}^2$ 。这个电流密度值比较小,因此要求电解槽单位体积中拥有最大的电极面积。隔膜的使用引起了如下一些问题:

第一,隔膜纯粹是一种物理障碍,任何离子或中性物种只要存在浓度梯度,都能扩散通过隔膜。在生产过程中阳极电解液里的 Na^+ 离子迅速地扩散或迁移穿过隔膜而进入阴极电解液,与此同时 Cl^- 离子会从阳极液扩散进入阴极液,因此离开电解槽的 NaOH 溶液中含有较多 Cl^- 离子。况且,阴极液中的 OH^- 浓度必须控制在 10% 以下,否则它将大量扩散进入阳极液中,从而致使 Cl_2 在阳极液中迅速水解而损失掉。此外,由于阳极液碱性提高,氧析出反应加剧,造成 Cl_2 中混有相当量的 O_2 。

既然 NaOH 浓度限制在 10% 之内,为使它达到商品浓度的要求(一般为 50%),必须增设蒸发设备并消耗大量能量。蒸发的目的除提高浓度外,尚可减小碱液中的氯含量。当蒸发过的溶液冷却时,有相当数量的 NaCl 析出。尽管如此,碱液中的 Cl^- 离子含量仍达 1% 。

第二,隔膜的欧姆电压降相当大,造成较大的电能损失。况且,由于盐水中含的少量 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子与碱作用生成的氢氧化物会沉积在石棉微孔中,隔膜的欧姆降随时间延长而增大。为了减小这种影响,必须对盐水进行严格的精制。隔膜法用的盐水纯度比水银法的要高。

第三,石棉不能持久使用,其寿命是电解槽设计和操作的决定因素。通常每隔几个月必须更换一次隔膜,电解槽的设计应能满足去旧换新的要求。新近已采用添加不同聚合物的石棉作为隔膜材料,其性能得以改善,寿命可达 1 年。但是阳极催化剂和阴极催化剂的寿命分别为 $5\sim 8$ 年和 $15\sim 20$ 年,相比之下,隔膜的更换仍不可免。

(2)离子膜法

这是 70 年代发展的新技术,新建的氯碱厂大都采用此法。电极反应与隔膜法的完全相同,但用阳离子交换膜代替石棉隔膜。离子交换膜对阴离子和阳离子的通透有选择性,甚至对 Na^+ 和 H^+ 也有一定程度的选择性,因此从原理上看离子膜法有可能直接生产出不含 Cl^- 离子的高浓度碱液。不过目前市售的离子交换膜尚不能完全阻止 OH^- 离子的传输,实际上只能获得含 20~40% NaOH 的阴极液,蒸发工序依然需要,然而所耗能量明显减小,且碱液中的 Cl^- 离子含量降低。离子膜电解槽的操作电压为 3.1~3.8V,电流密度可达 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$,约为隔膜法的 2 倍。

改用离子交换膜后电解槽必须重新设计,它具有图 1.2 所示的板框压滤式结构。每个框架构成一个电极室,电极尽可能靠近交

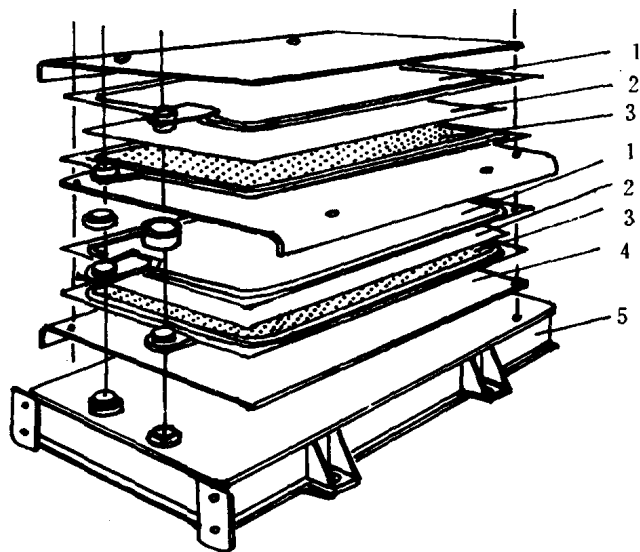


图 1.2 离子膜法食盐电解槽

1. 阳极, 2. 离子交换膜, 3. 阴极 4. 阴极电流分布器, 5. 档板

换膜。阳极室和阴极室的进料分别是精制的 35% 盐水和稀碱液。这种电解槽组装灵活,但进料和产物排放用的管道很多。因受到离子膜尺寸的限制,这种电解槽的生产能力较小,对小型生产特别合适。

(3) 水银法

此法的特征是用汞作为阴极,不使用隔膜。阳极反应仍是式 (1.1.2),但阴极反应是钠汞齐的生成:



生成的钠汞齐在另一反应器(解汞塔)中水解为 NaOH 和 H_2 :

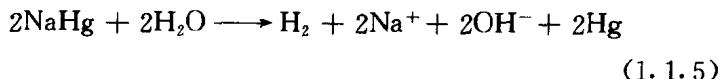


图 1.3 是水银法电解槽的结构示意图,典型尺寸为 $15\text{m} \times 2\text{m} \times$

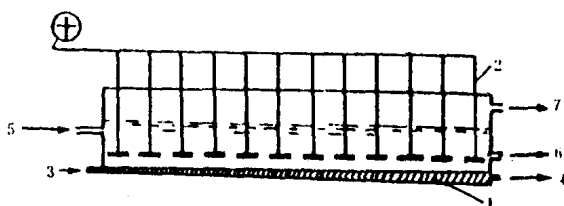


图 1.3 水银法食盐电解槽示意图

1. 汞阴极, 2. 阳极, 3. 汞入口, 4. 钠汞齐出口

5. 浓盐水入口, 6. 稀盐水出口, 7. Cl_2 出口

0.3m, 槽底微略倾斜以便汞的流动。大约有 250 个 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的不溶性金属阳极平行排列在汞表面上方, 阳极和阴极的间隙约 1cm。精制的 35% 盐水连续流入槽内, 排出液中含 17% NaCl , 后者经处理可循环使用。操作电压为 4.5V, 电流密度 $0.8 \sim 1.4 \text{A}/\text{cm}^2$ 。电解产物氯气从槽顶离开, 钠汞齐(约含 0.5% Na)从槽底流出, 经过两次水洗除去所含的 NaCl 后进入解汞塔。解汞塔为圆筒状反应器, 内装掺有过渡金属(Fe 或 Ni)的石墨球。一般认为, 解汞反应按电化学腐蚀机理进行: