



# 钛电极反应工程学

张招贤 蔡天晓 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

# 钛电极反应工程学

张招贤 蔡天晓 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2009

## 图书在版编目 (CIP) 数据

钛电极反应工程学/张招贤, 蔡天晓编著. —北京: 冶金工业出版社, 2009. 4

ISBN 978-7-5024-4873-8

I. 钛… II. ①张… ②蔡… III. 钛—金属电极—电化学反应—化学反应工程 IV. 0646. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 045410 号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 程志宏 美术编辑 张媛媛 版式设计 张青 孙跃红

责任校对 白迅 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4873-8

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2009 年 4 月第 1 版, 2009 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 11.75 印张; 313 千字; 358 页; 1-2000 册

**36.00 元**

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

# 前 言

现代工业的发展，要求电极科学技术的不断创新，而电极材料和电极反应工程学科的进步，又有力地支持了现代工业的发展，同时也使学科的理论进一步得到完善。

钛电极诞生以来，在经济发展中发挥了巨大的作用。当电极反应工程进入钛电极时代后，业界对电极材料的研究更加深入、系统，对电极材料的应用也更加广泛，由此催生了电极学。通过对电极材料的精心选择，达到电化学工艺的最优化，是电极学研究的最终目的，而电极反应工程学则是电极学科的一个分支。

本书分成两部分。

第一部分讲述电极反应工程学。

当反应粒子与电极表面的每一次碰撞都引起电子转移，则反应粒子浓度为  $1\text{mol/L}$ ，电极反应速度应能达到电流密度  $10^5\text{A/cm}^2$ ，但是实际上一般工业电化学过程，其最高电流密度仅为  $10\text{A/cm}^2$ 。

电极材料对电极反应速度会产生巨大影响，通常电极电位改变  $100\sim 200\text{mV}$ ，就可使电极反应速度变化 10 倍。

在电解工业中，电极起着重大作用。电极过程的方向和动力学，电极和电解槽的结构形式与电解槽寿命、维修费用和劳动力消耗以及工艺过程的动力指标，在很大程度上取决

于电极材料的性能。

通过电极材料的精心选择以及电极材料最佳化制造，可以实现电化学工艺的最优化。将电极反应热力学、电极过程动力学的知识应用到电解工程中，充分发挥电极反应过程特点，改善电解过程环境，争取以最小的投入，获得最大的经济利益，这是电极反应工程学的任务。

第二部分讲述一种新型高效节能电极材料——钛电极的制造及应用。

钛电极是水溶液电解领域应用的四大电极材料中最有作为的。钛电极诞生已整整40年。40年来，钛电极在经济发展中发挥了重大作用，在电极反应工程学中也占有非常重要的一席。

钛电极最早用于氯碱工业，现已广泛应用于化工、电冶金、金属箔生产、电镀、处理废水（环境保护）、水处理、阴极保护、电渗析及其他领域中。

本书适用从事电极研究，尤其从事钛电极研究、生产和使用的工程技术人员阅读，也可以供高等院校师生教学使用和参考。希望本书的出版能对国内钛电极事业的进步和发展有一定的帮助。

由于作者水平所限，不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

2009年1月

# 目 录

## 第一部分 电极反应工程学

<b>第 1 章 电极的电催化作用</b> .....	2
1.1 电极在电极反应中的作用 .....	3
1.1.1 对电极反应速度产生影响 .....	3
1.1.2 对反应机理产生影响 .....	4
1.1.3 通过控制电极电位改变电极反应的方向和速度 ..	4
1.1.4 过电位是电极过程动力学一个重要参数 .....	4
1.1.5 降低电解过程的能耗 .....	5
1.1.6 电极材料对有机电合成反应的作用 .....	6
1.1.7 电极材料对电解法处理废水的作用 .....	8
1.2 电解工程对电极材料的要求 .....	13
参考文献 .....	19
<b>第 2 章 电极反应工程实际问题</b> .....	21
2.1 电极反应工程生产中主要技术经济指标 .....	21
2.1.1 电流效率 .....	21
2.1.2 电化学反应器工作电压 .....	24
2.1.3 直流电耗 .....	26
2.2 气泡效应 .....	26
2.2.1 电极析气对溶液电导率的影响 .....	27
2.2.2 析气电极的电流分布 .....	27
2.3 电极表面的电位及电流分布 .....	28
2.3.1 一次电流分布 .....	29

2.3.2	二次电流分布 .....	29
2.3.3	三次电流分布 .....	30
	参考文献 .....	30
<b>第3章 工业电解用电槽及电极 .....</b>		<b>31</b>
3.1	工业电解槽 .....	31
3.1.1	电解槽的分类 .....	31
3.1.2	电解槽的连接与组合 .....	41
3.2	工业电解用电极 .....	43
3.2.1	石墨电极 .....	44
3.2.2	铅及铅基合金电极 .....	48
3.2.3	反应性金属电极 .....	58
3.2.4	SPE 复合电极 .....	65
3.2.5	金刚石膜电极 .....	68
3.2.6	气体扩散电极 .....	77
3.2.7	充填式电极 .....	79
3.2.8	粒子床电极 .....	81
3.2.9	旋转圆筒电极 .....	83
3.2.10	三维电极 .....	83
3.2.11	填充床电极 .....	85
3.2.12	流动床电极 .....	86
3.2.13	回流床电极 .....	87
3.2.14	陶瓷电极 .....	88
	参考文献 .....	89
<b>第4章 电极反应工程实例 .....</b>		<b>91</b>
4.1	氯碱工业 .....	91
4.1.1	隔膜电解法 .....	92
4.1.2	离子膜电解法 .....	93
4.1.3	水银电解法 .....	97

4.2 电解提取有色金属	99
4.2.1 氯化物溶液电解提取金属	100
4.2.2 氯化物硫酸盐混合溶液电解提取金属	101
4.3 有机电合成	101
4.4 电解法降解有机废水	106
4.5 阴极保护	109
4.5.1 船舶保护用阳极	111
4.5.2 淡水和淡海水中的桥梁、码头保护用阳极	111
4.5.3 地下管网保护用深井阳极	111
4.5.4 地下贮罐底板保护用阳极	112
4.5.5 钢筋混凝土构件保护用阳极	113
参考文献	114

## 第二部分 一种新型高效节能电极材料

### ——钛电极的制造及应用

第5章 钛阳极制造工艺	117
5.1 金属电极发展史	117
5.2 涂层钛电极的优点	120
5.3 涂层钛电极制造工艺过程	122
5.3.1 基体金属的选用	122
5.3.2 阳极几何结构形状的合理设计	124
5.3.3 阳极基体的焊接加工	125
5.3.4 去油污	125
5.3.5 酸蚀刻	125
5.3.6 涂液的配制	128
5.3.7 涂敷涂层	129
参考文献	130



第 6 章 钛电极在化工领域的应用	131
6.1 氯碱工业	131
6.2 氯酸盐生产	132
6.3 次氯酸盐生产	135
6.3.1 制取次氯酸钠工艺	137
6.3.2 次氯酸钠发生器用 电极材料	137
6.3.3 次氯酸钠发生器的应用	138
6.4 高氯酸盐生产	139
6.5 过硫酸盐电解	140
6.6 重铬酸制备	142
6.6.1 电极的制备	143
6.6.2 $\text{Cr}^{3+}$ 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的机理	143
6.6.3 超声对 $\text{Cr}^{3+}$ 电化学氧化过程时电流效率的影响	144
6.7 电解法制备过氧化氢	145
6.7.1 电解法制过氧化氢的基本原理	146
6.7.2 生产过氧化氢的生产工艺	146
6.8 二氧化氯的制取	147
6.9 有机电合成	149
6.9.1 烯烃电氧化环合反应	149
6.9.2 芳香族化合物	150
6.9.3 芳香醛工业化生产	151
6.9.4 葡萄糖酸钙和山梨糖醇的成对电合成	153
6.9.5 N-苯基硫脲的间接电氧化	154
6.9.6 间接电氧化合成 L-磺基丙氨酸	155
6.9.7 成对电解合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐	155
6.9.8 成对合成 1,2-二醇类化合物	155
6.9.9 电解合成含氮有机物	156
6.9.10 葡萄糖的间接电解氧化	156

6.9.11 电化学法合成乙醛酸	156
6.9.12 电化学氧化甲醛	156
参考文献	157
<b>第7章 钛电极在电冶金领域的应用</b>	<b>158</b>
7.1 氯化物溶液电解提取金属	158
7.2 硫酸盐溶液电解提取金属	158
7.2.1 Ti/RuO <sub>2</sub> -PAN 电极的制备	160
7.2.2 Ti/RuO <sub>2</sub> -PAN 电极电化学行为	160
7.3 氯化物硫酸盐混合溶液电解提取金属	164
7.4 氨络合物体系电积镍	164
7.4.1 电解液	164
7.4.2 阳极固体产物	165
7.4.3 阳极气体产物	165
7.5 电催化浸出硫化锌精矿新工艺	166
7.6 电解银催化剂的生产	167
7.7 人造金刚石生产中回收镍、钴、锰	168
7.7.1 人造金刚石生产概述	168
7.7.2 从人造金刚石触媒酸洗废液中回收 镍、钴、锰	170
7.7.3 膜电解法回收人造金刚石废水中的镍	172
7.7.4 人造金刚石生产废水的回收处理	174
7.8 电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金	177
7.9 二氧化锰生产	180
7.9.1 石墨阳极	180
7.9.2 纯钛阳极	180
7.9.3 钛合金阳极	181
7.9.4 涂层钛阳极	182
7.9.5 钛系列阳极在 EMD 生产中各项指标对比	183
7.10 废旧电池回收处理	185

7.11 印刷线路板含铜蚀刻废液的回用处理·····	185
7.11.1 印刷线路板生产工艺·····	186
7.11.2 PCB 蚀刻液·····	187
7.11.3 印刷线路板铜蚀刻废液的回用处理·····	195
7.11.4 印制电路板铜蚀刻废液回用处理所用材料·····	201
参考文献·····	204
<b>第8章 钛电极在金属箔生产领域的应用</b> ·····	<b>206</b>
8.1 电解制造铜箔·····	206
8.1.1 电解铜箔分类·····	206
8.1.2 铜箔产业发展史·····	206
8.1.3 我国铜箔行业现状·····	207
8.1.4 印刷电路板行业与铜箔产业的关系·····	210
8.1.5 电解铜箔发展趋势·····	213
8.1.6 电解铜箔生产工艺·····	214
8.1.7 电解铜箔生产用钛阳极·····	221
8.2 铝箔电化成·····	228
8.3 生产负极箔·····	230
参考文献·····	230
<b>第9章 钛电极在电镀领域的应用</b> ·····	<b>232</b>
9.1 钢板镀锌·····	232
9.1.1 铅阳极成分与制造工艺·····	234
9.1.2 动电势扫描曲线的测试·····	235
9.1.3 钛阳极的主要特点·····	236
9.1.4 钛阳极的制造方法·····	237
9.1.5 钛电极恶化的原因·····	238
9.1.6 钛阳极在钢板电镀锌生产中的应用·····	239
9.2 钢板镀锡·····	240
9.3 三价铬电镀·····	244

---

9.3.1	电镀三价铬的环保意义 .....	244
9.3.2	镀铬历史 .....	245
9.3.3	三价铬镀铬工艺主要优点 .....	247
9.3.4	氯化物体系电镀三价铬 .....	249
9.3.5	硫酸盐体系电镀三价铬 .....	254
9.4	镀铬 .....	263
9.5	镀铜 .....	265
9.5.1	$\text{IrO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{Pd}$ 涂层电极的阳极特性 .....	266
9.5.2	$\text{IrO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{Pd}$ 涂层电极在酸性 $\text{CuSO}_4$ 溶液中的工业化应用 .....	267
9.6	镍包钢滚镀生产 .....	269
9.7	镀金 .....	270
9.7.1	亚硫酸盐镀金 .....	270
9.7.2	低氰化物镀金 .....	271
9.7.3	氰化物镀金 .....	272
9.8	镀铬 .....	273
9.9	镀钨 .....	274
9.10	镀钼 .....	275
9.11	镀铱和铱铂 .....	277
9.12	铝轮毂电镀用辅助阳极 .....	278
	参考文献 .....	279
<b>第 10 章 钛电极在处理废水（环境保护）领域的应用 .....</b>		<b>281</b>
10.1	电催化降解有机污染物 .....	281
10.1.1	氧化物电极与有机物电氧化降解效果 .....	281
10.1.2	各种金属氧化物电极的析氧电位 .....	282
10.1.3	金属氧化物电极的氧化反应传递系数 .....	284
10.2	电化学法处理苯酚废水 .....	286
10.3	印染废水处理 .....	289
10.3.1	偶氮染料废水的处理 .....	290

10.3.2	电催化去除罗丹明 B 色度 .....	291
10.3.3	电化学法处理高含盐活性艳蓝 KN-R 废水 .....	291
10.3.4	毛纺染整废水的处理 .....	292
10.4	电催化氧化法处理垃圾渗滤液 .....	293
10.4.1	电化学氧化与厌氧技术联用处理 垃圾渗滤液 .....	294
10.4.2	电解氧化法处理垃圾渗滤液 .....	295
10.5	含油废水的处理 .....	297
10.5.1	油田废水电解杀菌 .....	297
10.5.2	海洋油田废水的处理 .....	297
10.6	含氰废水的处理 .....	298
10.6.1	电镀工厂含氰废水的处理 .....	298
10.6.2	开采金矿含氰废水的处理 .....	299
10.7	电化学法降解棉浆黑液 .....	300
10.8	医院污水处理 .....	302
10.9	电解法处理回用水 .....	302
10.9.1	电化学法处理回用水 .....	302
10.9.2	回用水的电解处理 .....	303
	参考文献 .....	303
<b>第 11 章 钛电极在水处理领域的应用 .....</b>		<b>305</b>
11.1	水电解 .....	305
11.2	电解海水制氢 .....	307
11.3	电解功能水 .....	308
11.3.1	电位-pH 图和活性化学物质的关系 .....	309
11.3.2	电极材料的选择 .....	311
11.3.3	电解功能水 .....	312
11.4	电解杀菌处理水 .....	313
11.4.1	间接杀菌 .....	314
11.4.2	直接杀菌 .....	314

11.5 臭氧的制取	319
11.5.1 电生臭氧用阳极材料	320
11.5.2 支持电解质对臭氧生成的影响	321
11.5.3 臭氧生成与高分子固体电解质	322
11.5.4 电生臭氧在水处理中的应用	322
11.6 电解法制取离子水(碱性离子水、酸性离子水)	323
11.7 水处理	328
11.7.1 生活用水和食品用具的消毒	328
11.7.2 高层建筑水箱水处理	329
11.8 工业用水的处理	330
11.8.1 电子水处理器	330
11.8.2 发电厂冷却循环水的处理	331
11.8.3 化工厂冷却循环水的处理	332
参考文献	333
<b>第12章 钛电极在阴极保护领域的应用</b>	<b>334</b>
12.1 地下金属结构物阴极保护	334
12.1.1 对阳极性能要求	334
12.1.2 地下金属结构物阴极保护用金属 氧化物阳极	335
12.2 船舶阴极保护	336
12.3 海水电解抗 $Mn^{2+}$ 离子污染	338
12.4 电化学法除掉海水中附着的海洋生物	339
12.4.1 Ti/Pt/IrTa 涂层电极的制备	340
12.4.2 实验室试验	340
12.4.3 现场试验	341
12.4.4 电化学法产生低浓度氯气除去海洋生物	341
12.5 建筑物钢筋混凝土的阴极保护	341
12.6 土壤阴极保护	342
12.7 阴极保护应用辅助电极实例	344

---

参考文献	345
<b>第 13 章 钛电极在电渗析领域的应用</b>	<b>346</b>
13.1 电渗析法淡化海水	346
13.2 电渗析法制取四甲基氢氧化铵	347
13.3 电渗析电解法回收镀镍废水中的镍	347
13.4 电渗析法处理废水	348
13.4.1 电渗析法处理造纸黑液	348
13.4.2 电渗析法处理化纤厂去酸水	350
13.4.3 电渗析法处理溴化钠废水	350
13.4.4 电渗析法处理铝制品漂洗废水	351
参考文献	353
<b>第 14 章 钛电极在其他领域的应用</b>	<b>354</b>
14.1 蓄电池生产	354
14.2 钛基金属氧化物涂层 pH 值电极	355
14.3 印刷业用 PS 版生产	357
14.4 电磁推进船	358
参考文献	358

# 第一部分 电极反应工程学

电极反应工程学这个概念是近些年来有学者陆陆续续在不多的文献中提出来的。

电极的电极电位与化学反应中自由能变化的含义相同。电极反应速度以电流密度表示。对电极反应中电极电位和电流密度进行研究，就可以从热力学和动力学的角度来研究电极反应。将电极反应热力学、电极过程动力学的知识应用到电解工程中，探讨如何充分发挥电极反应过程特点中的长处，改善电解过程环境，争取以最小的投入，获得最大的经济利益，这是电极反应工程学的任务。

继电极反应热力学、电极过程动力学之后，电极反应工程学的建立，向人们介绍电极材料与电解工程的密切关系以及电极在电极反应中的重大作用，回答了为什么新型高效电极的问世可以大大促进电解工业的发展，从而完善了电极学理论。



## 第 1 章 电极的电催化作用<sup>[1~3]</sup>

在电化学反应中，电极可分为两种类型：第一类电极直接参加电极反应，并有所消耗（如阳极溶解）或生长（如阴极电沉积），它们大都属于金属电极过程；另一类电极本身不直接参加电极反应，因而被称为“惰性电极”或“不溶性电极”，但对电化学反应的速度和反应机理却有重要影响，这一作用称为电催化。

电催化的本质就是通过改变电极表面修饰物（有时为表面状态）或溶液相中的修饰物来大范围地改变反应的电势或反应速率，使电极除具有电子传递功能外，还能对电化学反应进行某种促进和选择。在电催化中由于界面电场会引起活化能改变，故可以通过电极电位的改变来改变反应活化能，从而使电化学反应速度改变数十个数量级。这在一般催化中，通过改变温度是不能产生这样大的效果的。电催化的活化能一般为 20.9 ~ 147kJ/mol，化学催化反应活化能一般为 41.9 ~ 419kJ/mol。

电极电催化可以较容易地将催化剂与反应物、产物分开，可以随意调节电极电位的大小和正负，方便地改变电化学反应的方向、速率和选择性，这是一般化学催化反应所做不到的。电极在电催化作用中是电子授受体，是一个干净的氧化还原剂，调节电极电位就可以改变氧化还原能力。对于一个接受电子的反应步骤，电位移动 1V 相当于降低反应活化能 41.8 ~ 54.4kJ，在常温下提高反应速度约  $10^7 \sim 10^9$  倍，再配合电极的催化活化能力，就可以在电催化系统中实现那些极为苛刻的化学反应。

电极显著地影响某些电极反应的速度，而本身又无任何变化的作用被称为电催化作用。

电催化作用主要表现在以下几个方面：

(1) 电极与活化络合物间存在着相互作用，由它决定了过渡状态自由焓，因而也就决定了反应的活化自由焓，这里是通过