

15762

電解食鹽 製造氯氣及燒碱

B. C. 庫茲涅佐夫 著

張 繼 榕 等 譯

化学工业出版社

电解食鹽制造氯氣及燒碱

(原名 电解制氯)

B. C. 庫茲涅佐夫 著

張 繼 榕 等 譯

化学工業出版社

本書包括电化学基本理論的簡要敘述，及电解氯化鈉生產氯氣及燒鹼的工藝過程的描述。

本書供氯氣工廠工程技術人員之用，也可作為高等及中等化學工業技術學校學生的學習參考書。

本書對目前电解工業的生產很有實用價值，雖然出版已久，但尚未找到更新的版本，故將此書譯出以供各廠參考。

本書在翻譯過程中，化工部分及机电部分承美書錦、余祖燕二位工程師指導，並由陳驊同志譯了第一章的一部分，牛光家同志譯了第五章。

В. С. КУЗНЕЦОВ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА

ОБОРОНТИЗ (МОСКВА 1939 ЛЕНИНГРАД)

* * *

电解食鹽制造氯氣及燒鹼(原名 电解制氯)

張繼裕等譯

化學工業出版社(北京市安定門外和平北路16號)出版

北京市書刊出版營業許可証出字第092號

* * *

化學工業出版社印刷廠印刷

一九五五年九月第一版

一九五五年九月大連第一次印刷(1—1,170)

一九五六年四月第二版

一九五九年一月北京第四次印刷(5541—7540)

850 × 1168 · $\frac{1}{32}$ · 303,000 字 · 印張 9 $\frac{22}{32}$ · 插頁 6 定價(10)1.70元

15063,0008

* * *

發行者 新華書店

电解食鹽制造氯氣及燒碱

(原名 电解制氯)

B. C. 庫茲涅佐夫 著

張繼榕等譯

化学工業出版社

本書包括电化学基本理論的簡要敘述，及电解氯化鈉生產氯氣及燒鹼的工藝過程的描述。

本書供氯氣工廠工程技術人員之用，也可作為高等及中等化學工業技術學校學生的學習參考書。

本書對目前电解工業的生產很有實用價值，雖然出版已久，但尚未找到更新的版本，故將此書譯出以供各廠參考。

本書在翻譯過程中，化工部分及机电部分承美書錦、余祖燕二位工程師指導，並由陳驊同志譯了第一章的一部分，牛光家同志譯了第五章。

В. С. КУЗНЕЦОВ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА

ОБОРОНТИЗ (МОСКВА 1939 ЛЕНИНГРАД)

* * *

电解食鹽制造氯氣及燒鹼(原名 电解制氯)

張繼裕等譯

化學工業出版社(北京市安定門外和平北路16號)出版

北京市書刊出版營業許可証出字第092號

* * *

化學工業出版社印刷廠印刷

一九五五年九月第一版

一九五五年九月大連第一次印刷(1—1,170)

一九五六年四月第二版

一九五九年一月北京第四次印刷(5541—7540)

850 × 1168 · $\frac{1}{32}$ · 303,000 字 · 印張 9 $\frac{22}{32}$ · 插頁 6 定價(10)1.70元

15063,0008

* * *

發行者 新華書店

目 錄

序 言

第一章 電化學的基本定律

1. 電傳導定律及計量單位	7
2. 電離及離子遷移	11
3. 電導	17
4. 電動勢	30
5. 電解和極化	51

第二章 碱金屬氫化物的電解

1. 電解的過程	69
2. 電解的方法	71
3. 分解電壓及槽電壓	76
4. 電流效率及電能效率	79
5. 電解法製氫氣的理論基礎	81
6. 工業用的製氫氣的電解槽	95

第三章 電解槽的構造

1. 電解液不動的隔膜電解槽	103
Грисгейм-электрон 電解槽	103
2. 電解液流動的隔膜電解槽	108
a. 克列布斯電解槽	109
b. 沃尔斯電解槽	117
c. X-2 型電解槽	119
d. 新型的沃尔斯電解槽	125
e. 西門子-畢里特爾式電解槽	129
3. 水銀電解槽	138
索爾未電解槽	139
4. 鐘罩型電解槽	145

AAT 19/07

第四章 氯气及燒碱的生產

1. 原料	150
2. 鹽水的製备	154
3. 鹽水的精製	158
4. 电解	167
5. 电极的加工	194
6. 水泥部件的製备	196
7. 碱液的蒸發	198
8. 燒碱的熔融过程(熬碱)	

第五章 变流所

1. 变交流电为直流电的变流設備	265
2. 变流所的裝备	284
附 錄	296

序 言

現代氯氣工業中，製造氯氣和燒鹼所採取的主要方法為電解食鹽，用化學方法製造氯氣現在已經喪失了它的意義。

本書敘述電解食鹽製造氯氣和燒鹼的方法。可供氯氣工廠工程技術人員用，也可作為電化工藝專業學生的學習參考書。

為了闡明電解的理論基礎，本書第一章為「電化學的基本定律」，其中有些常用的公式、結論，以及這些公式應用在工業計算上的一些例子。選有對氯氣生產實用的理論資料，並附有從電化工藝技術文獻中選出的數字資料。

在「鹼金屬氯化物的電解」一章中，研究這些理論原理在實際生產操作條件中的應用。

在「電解槽的結構」一章中所研究的電解槽的形式都是在國外最普遍採用的，對於我們的工業也具有最大的實際意義。

電解工廠除了主要的電解部門以外，還有在生產中起一定作用的輔助部門，這些輔助部門都具有自己的特點，因此在氯氣生產中都必須加以敘述，包括：每個輔助部門工藝過程的理論基礎、生產流程、設備描述、物料計算、設備計算等。

最後一章敘述變交流電為直流電的整流器，及變電所的安裝。

在編寫理論部分時，作者參考了下列資料：

И. Каблуков——Основные начала физической химии.

Д. Этгерт——Учебник физической химии.

А. Эйкен——Курс химической физики.

А. Эйхенвальд——Электричество.

И. Гребенщиков——Теоретическая электрохимия.

И. Изгарышев——Электрохимия.

Г. Груббе——Основы электрохимии.

Г. Даннелъ——Электрохимия.

Г. Ангел——К теории электролиза хлоридов щелочных металлов.

I. Billiter——Technische Elektrochemie.

A. Allmand——The principles of applied electrochemistry.

國立应用化学研究所研究資料，

化工机械製造研究所研究資料。

氯气工廠的敘述是根据專門的文獻、國立化工設計院及工廠的实际資料編寫的。

[变电所]一章係 М. Б. 卡芬高烏茲(Кафенгауз)工程師執筆。

譯 者 說 明

1. 本書中称电解槽產出的碱液为[电解碱液]，以与电解槽中的[电解液]區別。

2. 本書以食鹽电解为主，並选有不少關於氯化鉀电解的資料。

第一章 电化学的基本定律

1. 电傳導定律及計量單位

能量的因素 电能和其他類型的能一样，是用两种數值的乘積來表示的，即：數量因素及强度因素。电能的數量因素是电量，强度因素是电压。

电量为电流强度与通电時間的乘積。設導體兩端电压的差为 E ，通过導體的电流强度为 I ，則在時間 t 內通过導體的电量为 $C = I \cdot t$ ，这时所消耗的能量为 $A = I \cdot t \cdot E$ ，电路兩端的电压差 E 決定於導體的电阻。

歐姆定律 电流强度 I ，电压或电位差 E ，及电阻 R 之間的關係由歐姆定律確定：

通过導體的电流强度与導體兩端的电压差成正比，与導體的电阻成反比。

$$I = \frac{E}{R}$$

計量單位 电流强度的單位称为安培。

安培——在一秒鐘內，能从銀鹽或銅鹽溶液中析出 1.11800 毫克的銀、或 0.3294 毫克的銅的电流强度。

电阻的單位为歐姆。

歐姆——温度为 0° 時，長 106.3 公分，橫截面積为 1 平方公厘的水銀柱的电阻(这水銀柱重 14.4521 克)。

电压的單位为伏特。

伏特——在电阻为 1 歐姆的电路中，能產生 1 安培电流的电压(电位差)称为 1 伏特。

根据歐姆定律：

$$I = \frac{E}{R}$$

当 $I=1$ 安培, $R=1$ 歐姆, 則 $E=1$ 伏特, 即

$$\text{安培} = \frac{\text{伏特}}{\text{歐姆}},$$

電量的單位為庫侖。

庫侖——当电流强度为 1 安培時, 在一秒鐘內通过導體截面的電量。

$$\text{庫侖} = \text{安培} \times \text{秒}$$

電極表面單位面積上的电流强度称为电流密度。

如用平方公分表示電極的表面面積, 則电流密度

$$D = \frac{I}{\text{平方公分}}$$

电流所作的功以焦耳計。

焦耳——当电压为 1 伏特時, 在一秒鐘內, 通过 1 安培电流所產生的能量。

$$\text{焦耳} = \text{安培} \times \text{秒} \times \text{伏特}。$$

單位時間內所作的功称为功率, 電的功率單位称为瓦特, 等於每秒鐘內作 1 焦耳的功。

$$\text{瓦特} = \frac{\text{焦耳}}{\text{秒}} = \text{安培} \times \text{伏特}。$$

將功率乘以時間則得功:

$$\text{瓦特} \times \text{秒} = \text{焦耳}。$$

上述的功率單位, 对工程上的計量來說是太小, 所以用較大的單位代替。

工程上用的功率單位为仟瓦 (等於 1000 瓦特) 及馬力 (等於 735 瓦特)。

工程上用仟瓦小時及馬力-小時为功的單位。

焦耳定律 將电流通过導體時, 为了克服導體的电阻需要消耗一些能量。焦耳証明: 克服導體电阻所消耗的功, 在通電導體的内部完全变成熱。根据焦耳定律, 电流通过時放出的熱量与电流强度的平方、導體的电阻及通電的時間成正比。

將 1 安培的电流通过电阻为 1 歐姆的導體, 在 1 秒鐘內放出

的熱量等於 0.239 卡，称为熱当量。

如以 Q 表示熱量，則

$$Q = 0.239 I^2 \cdot R \cdot t$$

或

$$Q = 0.239 E \cdot I \cdot t \text{ 卡}$$

由此得熱能与电能的关系：

$$1 \text{ 焦耳} = 0.239 \text{ 卡}$$

$$1 \text{ 仟焦耳} = 0.239 \text{ 仟卡}$$

$$1 \text{ 仟瓦小時} = 860 \text{ 仟卡}$$

$$1 \text{ 馬力小時} = 632 \text{ 仟卡}$$

反之：

$$1 \text{ 卡} = 4.19 \text{ 焦耳}$$

$$1 \text{ 仟卡} = 4.19 \text{ 仟焦耳}$$

$$1 \text{ 仟卡} = 1.164 \times 10^{-3} \text{ 仟瓦小時}$$

$$1 \text{ 仟卡} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ 馬力小時}$$

电的導體 电的導體有兩種：

1. 金屬或电子的導體：不被电流分解，包括金屬、金屬的合金、及少數其他物質如炭。

2. 电解的導體：当电流通过時，离解为离子，包括溶於相当的溶剂中或在熔融状态的酸類、鹹類及鹽類。

將直流电通过第二類導體的过程称为电解。溶解的或熔融的鹽称为电解液，將电流引入电解液的導體称为電極，正的電極称为陽極，負的電極称为陰極。

当电流通过电解液時，一部分电能消耗於克服導體的电阻，变为熱能。另外一部分电能則消耗於电解，即变为化学能，这是与第一類導體不相同的。

当电流通过电解液時，电解質的組成部分即在溶液中移動，並在電極上放出來，這時陰極上放出金屬或氫气並生成碱類；陽極上則放出鹵素；氧气，並生成酸類。例如，將第 1 表中的电解質电解時，即能在電極上得到表中所列的分解產物。

电流通过溶液的基本定律是法拉第確定的。

第1表

電 解 質	陰極上的產物	陽極上的產物
HCl(濃)	H ₂	Cl ₂
H ₂ SO ₄	H ₂	O ₂ 及 H ₂ SO ₄
NaOH, KOH	H ₂	O ₂
NaCl	H ₂ 及 NaOH	Cl ₂
KCl	H ₂ 及 KOH	Cl ₂
NaNO ₃	H ₂ 及 NaOH	O ₂ 及 HNO ₃
CuSO ₄	Cu	O ₂ 及 H ₂ SO ₄
CuCl ₂	Cu	Cl ₂
AgNO ₃	Ag	O ₂ 及 HNO ₃

法拉第定律 第一定律 通電時，在電極上產生的物質的量 q ，與通過電解液的電量成正比，即與電流強度 I 及通電時間 t 成正比：

$$q = K \cdot I \cdot t$$

例如：電解 HCl 溶液時，1 安培的電流每秒鐘能放出 0.0104 毫克氫及 0.3674 毫克氯，而 n 安培電流在同樣長的時間內則能放出 n 倍其量的物質。且通電的時間越長，則所得的分解產物越多。

第二定律 將同量的電通過電解質時，在電極上生成的物質的量與電解質的當量成正比。

產生一克當量的任何物質都需要消耗同樣多的電量 F ， F 等於 96500 庫侖（更精確應為 96494）。

因此，利用法拉第第二定律即能確定比例係數 K ：

$$K = \frac{A}{n \cdot F}$$

將這關係代入法拉第一定律的方程式，則可將法拉第定律總起來表示如下：

$$q = \frac{A}{n \cdot F} I \cdot t$$

其中 q ——電極上產生的物質的量，以克計。

A ——物質的克原子量。

n ——物質的原子價。

I ——電流強度，以安培計。

t ——時間，以秒計。

F ——法拉第常數，等於 96494。

如將強度為 1 安培的電流通過銀鹽溶液 1 秒鐘，則根據上列公式可算出產生的銀的量：

$$q = \frac{108}{96494} = 0.001118 \text{ 克。}$$

練 習

1. 在盛水的容器中，放入電阻為 10 歐姆的導體。如將 2 安培的電流通過導體 25 秒鐘，求能將 0.12 公斤的水的溫度升高多少？

解： $Q = 0.24 \times 2^2 \times 10 \times 25 = 240 \text{ 卡。}$

$$\Delta t = \frac{240}{120} = 2^\circ$$

2. 將 1 安培的電流通過 NaCl 溶液 1 小時，能放出多少氯氣？

解： $\frac{35.46 \times 60 \times 60}{96500} = 1.323 \text{ 克。}$

3. 將 10 安培電流通過 H_2SO_4 溶液 3 小時，能放出多少氫？

解： $\frac{1.008 \times 10 \times 3 \times 60 \times 60}{96500} = 1.128 \text{ 克。}$

4. 將 5 安培電流通過 $ZnSO_4$ 溶液 30 分鐘，能放出多少鋅？

解： $\frac{65.37 \times 5 \times 30 \times 60}{96500 \times 2} = 3.048 \text{ 克。}$

2. 電離及離子遷移

電離 為了解釋電解及電流通過電解質溶液的現象的實質，阿累尼烏斯(Аррениус)提出電離的理論。

在這理論基礎上可歸納出下列原理：

1. 物質的分子當溶解在水中時，即分解或離解為帶電的離子。

將溶液稀釋時，離解度增大，未離解的分子數目則相應地減少。

2. 分子離解時，可得到等當量的正離子及負離子。離子的電荷數與它的原子價相等。

3. 離子的化學性質和不帶電的原子完全不同。

4. 離解和化學反應一樣，符合質量作用定律。

5. 離子與滲透壓力的關係和獨立的質點一樣。

6. 電解時，電流由離子傳送。

遷移數 將直流電通過電解液時，在電解液中即發生離子的移動：帶正電的離子移向陰極；帶負電的離子則移向陽極；到達電極以後，離子即放電。

在研究離子的運動時，可以設想有兩種情況：

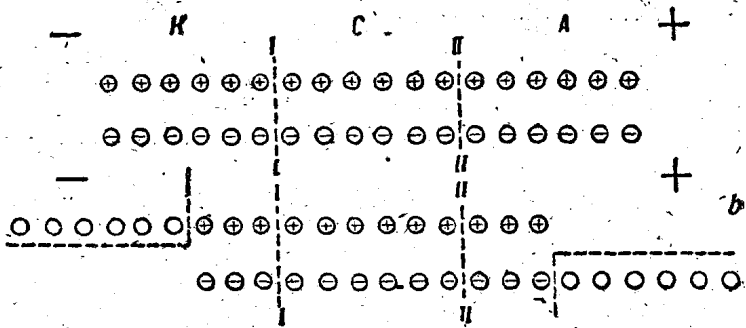
1) 帶相反電荷的離子以相等的速度移動。

2) 帶相反電荷的離子移動的速度不等。

1. 離子以相等的速度移動 在第1圖中， α 表示完全電離的電解質的分子，電荷相反的離子以不同的符號表示： $\oplus$ 為陽離子， $\ominus$ 為陰離子，I—I及II—II為有孔的隔膜，將電解液所佔據的空間分成三部分： K ——陰極空間， A ——陽極空間， C ——中部空間。在電解前每部分的濃度相等，——六個分子（六對離子），因為電荷相反的離子的速度相等，則當通電時，一排 $\oplus$ 離子向左移向陰極，而 $\ominus$ 離子則向右移向陽極，其移動的距離相等。如第1圖b。

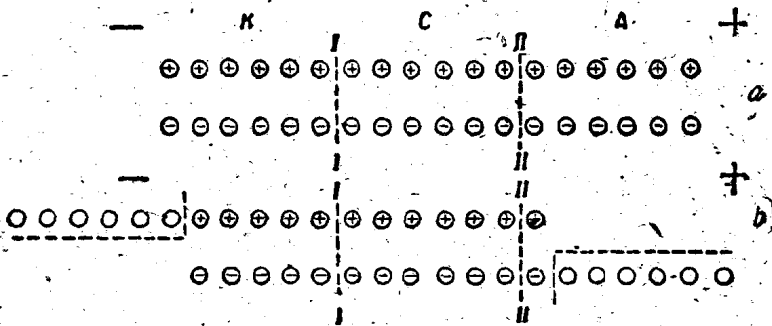
$\oplus$ 離子由隔膜I—I向左移動三個離子， $\ominus$ 離子則向右移動三個離子。在離子移動以後，中間部分的離子濃度沒有變化：電解以前為六個分子，通電以後仍舊是六個。陰極部分及陽極部分離子濃度降低的程度是相同的：電解以前為六個分子，電解以後則剩下三個。在兩個電極上放電及放出的離子數目也相等（六個），這是符合法拉第定律的。

2. 離子以不等的速度移動 如 $\oplus$ 離子及 $\ominus$ 離子移動的速度不同，則當電流通過溶液時， $\oplus$ 離子由隔膜I—I向左移動與 $\ominus$ 離



第1圖 离子等速运动的图解

子由此向右的移动不相等。第2圖中 *a* 表示电解前溶液中离子的情况，假定陽离子的运动速度为陰离子的五倍，則当 $\ominus$ 离子由隔膜 I—I (第2圖 *b*) 向右移动一个离子时， $\oplus$ 离子即由隔膜向左移动五个离子。



第2圖 离子不等速运动的图解

移动以后，中间部分 *C* 的浓度没有变，在电解前为六个分子，其後还是一样。在电极部分浓度的改变却不相同，陰極空間 *K* 中，在电解以後还剩下五个分子(原为六个)，而在陽極空間 *A* 中則只剩下一个分子(原为六个)。根据法拉第定律，在每个电极上放出的离子的数目是相等的，在圖中为六个。

吉托尔夫(Гитторф)研究电解时离子的运动後証明(最近的实验数据也证实): 电荷相反的离子以不同的速度移动。例如电解

HCl 時，氫離子的速度為氯離子的五倍。在這樣的情況下，離子的運動正好和第 2 圖所表示的相同。

再回來研究離子運動的圖解：以 u_k 表示陽離子的運動速度， u_a 表示陰離子的運動速度， a_k 及 a_a 表示電解以後移到陰極空間及陽極空間的克當量數，其量應與速度成比例，即

$$\frac{a_a}{a_k} = \frac{u_a}{u_k}$$

因為有 a_k 陽離子移到陰極空間；又有 a_a 陰離子離開陰極空間（此時即遊離出同樣數量的陽離子），因此放出的陽離子的總量為 $a_k + a_a$ 。

如將 96500 庫侖（即 1 法拉第）的電通過電解液，則在陰極放出 1 克當量，即 $a_k + a_a = 1$ ，以 n 表示 a_a ，則得 $a_k = 1 - n$ ；而此：

$$\frac{n}{1-n} = \frac{u_a}{u_k},$$

由此、
$$n = \frac{u_a}{u_a + u_k}, \quad 1-n = \frac{u_k}{u_a + u_k}$$

數值 n 及 $1-n$ 為陰離子及陽離子的運動速度與離子速度和的比，稱為遷移數。

遷移數說明總電流中有多大一部分是該離子帶走的。

以 u_a 及 u_k 表示電解液中電壓下降為 $E=1$ 伏特/公分時的離子速度，則

$$F \cdot u_a = L_a$$

$$F \cdot u_k = L_k$$

科爾拉烏希 (Кольрауш) 稱 L_a 及 L_k 為離子遷移率。

由於 L_a 及 L_k 與速度成正比，得：

$$\frac{n}{1-n} = \frac{L_a}{L_k}$$

$$n = \frac{L_a}{L_a + L_k};$$

$$1-n = \frac{L_k}{L_a + L_k}.$$