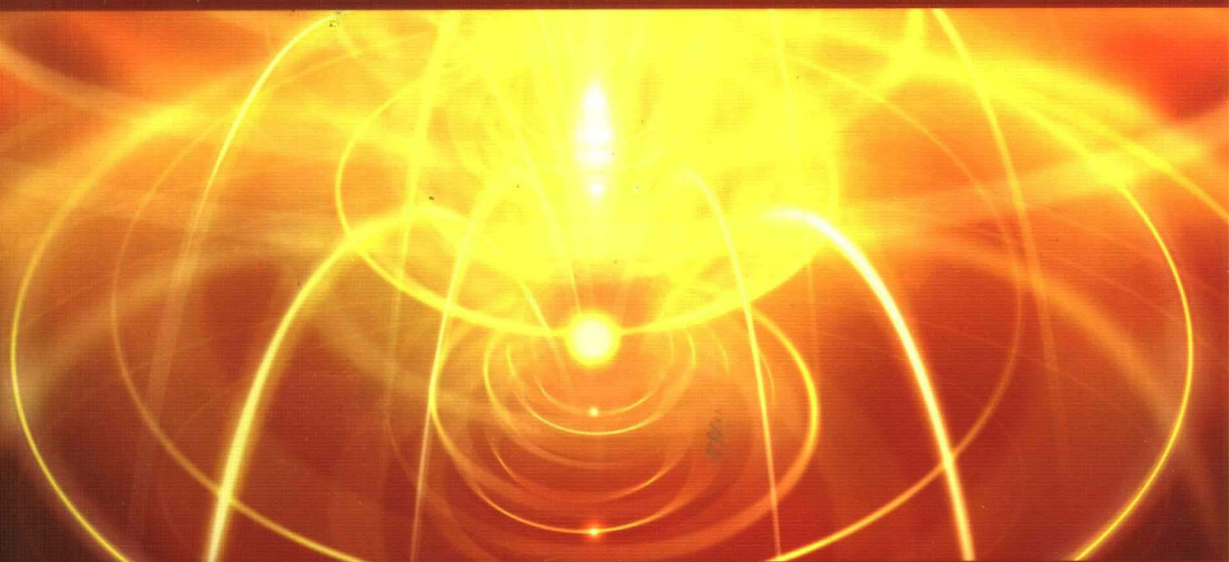


DIANHUA XUE GONGCHENG JICHU

电化学工程基础

吴辉煌 编著



化学工业出版社

DIANHUA XUE GONGCHENG JICHU

电化孚工程基础

吴辉煌 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍电化学工程的基本概念与原理,内容包括电化学过程的物料管理和能量管理、电极反应动力学、电化学体系中的质量传递和电流分布、电化学反应器的设计与操作特性分析、燃料电池的模拟等。书中选编了部分计算例题和复习思考题,以便读者掌握原理,学以致用。本书可作为高等院校应用化学专业或相关专业学生的教材,也可供在电解与电合成、电冶金、化学电源、电化学表面工程、环境工程和防腐蚀工程等领域的科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学工程基础/吴辉煌编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 1

ISBN 978-7-122-01881-6

I. 电… II. 吴… III. 电化学工程-基础理论
IV. TQ150.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 004823 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 向 东

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 308 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电化学工业在国民经济中占有一定地位,电冶金、食盐水电解制备氯气和烧碱以及己二腈电合成等是人们比较熟悉的大吨位工业电化学生产。自 20 世纪 80 年代以来,化学品电合成的研发工作一直保持强劲的态势,展示出电化学路线作为“绿色生产过程”的广阔前景。电化学生产过程以电极反应为中心,辅以其他化工单元操作,具有投资大、耗电多的特点,如何降低能耗和提高设备利用率已成为技术进步面临的关键课题。长期以来,对工业电化学生产过程的研究基本上是按各种产品的生产工艺分别展开的,形成了“电化学工艺学”和“工业电化学”。随着化学工程学的发展,人们逐渐将动量传递、热量传递和质量传递的原理与电化学动力学原理相结合,从而形成了电化学工程学的学科分支,为电化学生产过程的开发和优化、电化学反应器的选型和设计奠定了理论基础。本书旨在比较系统地阐述电化学工程的基本概念和原理,为更多的读者参与相关领域的应用基础研究和开展技术创新提供必要的理论准备。

一个新的电化学过程的形成大致需要经历以下阶段:基本构想→实验室研究→工艺研究→放大试验→工业化。在开展电化学工艺研究时,必须熟悉电化学热力学和动力学的原理,同时掌握物料衡算和能量衡算、流体力学、质量传递与能量传递、电极上的电流电位分布、反应器设计与操作特性分析等方面的理论知识和科学方法。基于上述目的,本书内容由以下 5 章组成。

第 1 章“绪论”,介绍工业电化学的现况、电化学反应器的基本构成和所用的材料、电化学过程中物料管理和能量管理的概念与原理。

第 2 章“电极反应动力学”,结合电解过程优化可供选择的参数,讨论电极反应动力学的基本原理,包括电极反应的动力学方程、电极上的吸附与添加剂的作用、溶剂性质和电极材料等因素对反应速率的影响,以及制备性电解的反应选择性控制。

第 3 章“电化学体系中的质量传递和电流分布”,在复习流体力学概念的基础上,重点讨论电解质溶液中的传质、二维电极和三维电极上的传质、隔膜和离子交换膜中传质的基本规律。与此同时,讨论电极上的电流电位分布及其影响因素。传质速率和电流分布的理论分析和实验测定是电化学反应器设计与操作特性分析的基础。

第 4 章“电解工程”,在介绍电解过程的技术经济指标和经济优化之后,根据现代化学反应工程学的概念,分别对间歇式电化学反应器、连续搅拌箱式电化学反应器(CSTER)、柱塞流电化学反应器(PFR)和颗粒床反应器的设计原理和操

作特性进行讨论。

第5章“燃料电池”，介绍燃料电池的电化学工程概念，包括燃料电池的基本原理、气体反应剂的传质及其对电池性能的影响、燃料电池的模拟分析方法。

为了帮助读者掌握基本原理和方法，做到理论联系实际，学以致用，书中选编了若干有实际应用背景的计算例题，同时附有一定数量的复习思考题，希望这些题目能帮助读者巩固基本知识，拓展学科视野，提高应用能力。

本书的主要部分曾作为作者多年来讲授电化学工程课程的教学内容，但因编者个人学识有限，不妥之处在所难免，恳请各位同仁指正。本书的编写得到厦门大学研究生院和化学化工学院、化学工业出版社的大力支持，特此表示衷心感谢。

编 者

2007年12月于厦门大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 工业电化学过程	1
1.1.1 工业电化学概况	1
1.1.2 氯碱生产	4
1.1.3 己二腈的电合成	7
1.1.4 金属的电解提取与精炼	7
1.2 电化学反应器的基本组成	9
1.2.1 电极材料	9
1.2.2 离子导体	12
1.2.3 隔离器	19
1.3 电化学过程的物料管理和能量管理	23
1.3.1 物料衡算	23
1.3.2 电压衡算	26
1.3.3 热衡算	32
1.3.4 溶液流动的能量损耗	34
参考文献	35
复习思考题	36
第 2 章 电极反应动力学	39
2.1 引言	39
2.2 电极反应的动力学方程	40
2.2.1 简单电子传递反应的动力学方程	40
2.2.2 多步骤电极反应	43
2.2.3 溶液中传质对电极反应速率的影响	48
2.3 电极上的吸附及添加剂的动力学效应	53
2.3.1 电极上吸附的一般概念	53
2.3.2 电极上吸附作为分离技术的应用	55
2.3.3 添加剂吸附对电极反应速率的影响	56
2.4 电催化反应与电极材料的催化作用	58
2.4.1 氢的电极反应	59
2.4.2 氧的电极反应	60

2.4.3 氯析出反应	63
2.4.4 有机物的电极反应	64
2.4.5 电极材料的催化作用	66
2.5 金属的阴极沉积与阳极溶解	69
2.5.1 金属电沉积与电结晶	69
2.5.2 金属的阳极溶解与钝化	71
2.5.3 金属的腐蚀	73
2.6 制备性电解的产物分布	76
2.6.1 制备性电解的一般特征	76
2.6.2 产物分布的数学模型	77
2.6.3 反应选择性的控制	78
2.7 非水介质中的电极反应	82
2.7.1 溶剂的性质及其对电极反应的影响	82
2.7.2 非水溶液中若干电极反应的机理	84
2.7.3 熔盐中的电极反应	86
参考文献	89
复习思考题	90

第3章 电化学体系中的质量传递和电流分布

3.1 电解质溶液中的传质方程	93
3.1.1 稀溶液中传质方程的一般形式	93
3.1.2 溶液中的电荷传输	94
3.1.3 离子迁移对电极反应速率的影响	95
3.1.4 二元溶液中的传质方程	96
3.2 二维电极上的对流传质分析	99
3.2.1 流体力学的若干概念	99
3.2.2 层流条件下平板电极上稳态对流传质的理论分析	103
3.2.3 对流传质的半经验关联方法	107
3.2.4 常见二维电极的传质公式	110
3.3 多孔电极中的传质与反应速率分布	119
3.3.1 多孔电极简介	119
3.3.2 二相多孔电极的宏观均一模型	121
3.3.3 三相多孔电极的理论模型	129
3.4 隔膜和离子交换膜中的传输	130
3.4.1 隔膜中的传输	130
3.4.2 离子交换膜的膜电位和传输性能	132

3.4.3 电渗析原理	136
3.5 二维电极上的电流分布与电位分布	139
3.5.1 概述	139
3.5.2 一次电流分布	141
3.5.3 二次电流分布	143
3.5.4 三次电流分布	145
3.5.5 电流分布理论的工程应用	146
3.6 附录: 矢量和传输方程中的算符	148
参考文献	150
复习思考题	152
第4章 电解工程	155
4.1 电解过程的技术经济指标和经济优化	155
4.1.1 电解过程的技术经济指标	155
4.1.2 电解过程的经济优化	157
4.2 电化学反应器设计概述	159
4.2.1 电化学反应器设计的一般原则与步骤	159
4.2.2 与反应器结构相关的若干电化学工程参数	161
4.2.3 电化学反应器的典型结构	162
4.3 间歇式电化学反应器	167
4.3.1 扩散控制的情形	167
4.3.2 活化控制的情形	169
4.4 连续搅拌箱式电化学反应器 (CSTER)	171
4.4.1 扩散控制条件下的理想反应器	171
4.4.2 溶液循环对转化率的影响	174
4.4.3 活化控制的情形	175
4.4.4 电化学反应器与化学反应器的组合系统	176
4.5 柱塞流电化学反应器——平行板电解器	177
4.5.1 基本设计方程和活化控制的情形	177
4.5.2 传质控制的情形——湍流条件下的恒电压电解	178
4.5.3 串联流动的单极式反应器组的操作特性	181
4.6 颗粒床反应器	185
4.6.1 颗粒床电极的若干概念	185
4.6.2 填充床反应器的操作特性分析——金属相电位恒定的模型	190
4.6.3 流化床反应器的操作特性分析——金属相电位可变的模型	193
参考文献	195

复习思考题	196
第 5 章 燃料电池	200
5.1 燃料电池的一般原理	200
5.1.1 燃料电池技术概况	200
5.1.2 燃料电池的热力学	207
5.1.3 燃料电池动力学——工作电流对电池效率和比功率的影响	210
5.2 燃料电池中的传质及其对电池性能的影响	212
5.2.1 多孔电极中气体反应剂的扩散传质	212
5.2.2 流动通道中气体反应剂的对流传质	215
5.2.3 质子交换膜中水的传输及其对膜电导率的影响	222
5.3 燃料电池的模拟分析	225
5.3.1 基于电压衡算的燃料电池模拟	225
5.3.2 基于流量衡算的燃料电池一维模型	226
5.3.3 基于流体力学的燃料电池模拟	231
参考文献	232
复习思考题	232
本书常用物理量符号一览表	235

第 1 章 绪 论

1.1 工业电化学过程

1.1.1 工业电化学概况

电化学工业有着悠久的历史，当前在国民经济中占有一定地位。下面简要介绍电化学工业的若干领域。

1.1.1.1 金属和化学品的生产

金属和化学品的电化学制备通称为电解工业。电解工业已有 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的详细了解。但是，电化学和电化学工程理论的重大突破为传统过程的技术革新开辟了道路，并促进新过程的迅速工业化。Gallone^[1]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。文献[2]综述了 2000 年全球电解工业主要产品的生产能力、实际产量、市场和价格以及技术发展趋势。在金属提取与精炼方面，主要的熔盐电解产品有 Al、Na、K、Li、Mg，湿法电冶产品有 Cu、Zn、Pb、Ni、Co、Sn、Ag、Au 等。主要的无机电合成或电解产品有 Cl_2 、NaOH、 H_2 、氯的含氧酸盐、 F_2 、 KMnO_4 、 K_2CrO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等强氧化剂，以及 MnO_2 、 Cu_2O 等电活性金属氧化物。主要的有机产品有己二腈、四烷基铅、邻苯二甲酸、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COF}$ 、蒽醌和葡萄糖酸等。自 20 世纪 80 年代以来，化学品电合成的研发工作一直保持强劲态势，主要特点在于研发目标的调整，即不再是像过去那样强调大吨位化学品的制备，而是把重点放在规模仅为 $1\sim 10^4$ 吨/年的精细化学品或专用化学品的电合成，同时展示出电化学路线作为“绿色生产过程”的广阔前景。电解工业的能耗巨大，世界各国电解工业的耗电量约占总发电量的 6%，因此降低能耗与开发新产品、提高产品品质一样，成为推动电解技术进步的動力。

1.1.1.2 化学电源的生产

按工作性质和储存方式，习惯上将化学电源分为 4 类，即一次电池（primary batteries）、二次电池（secondary batteries）、储备电池（reserve batteries）和燃料电池（fuel cells）。一次电池又称原电池，放电时借助热力学上自发的化学反应将化学能转变为电能。燃料电池的原理与一次电池相似，区别在于燃料电池可以连续运转，只要不间断地向能量转换器提供燃料及氧化剂，就可以连续发电；而一次电池的“燃料”是定额的，电池内的活性材料耗尽后无法得到补充，也不能用充电方

法使之再次使用，于是最终停止产生电能。一次电池有锌-锰电池、碱性锌-锰电池、镉-汞电池、锌-空气电池等。

锌-锰电池 $(-)\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2|\text{MnO}_2(\text{C})(+)$

碱性锌-锰电池 $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2(\text{C})(+)$

镉-汞电池 $(-)\text{Cd}|\text{KOH}|\text{HgO}(+)$

锌-空气电池 $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{O}_2(\text{C})(+)$

二次电池又称蓄电池，放电完后可以通过充电而多次反复循环使用。二次电池有铅酸电池、镉-镍电池、金属氢化物-镍电池、锂离子电池等。

铅酸电池 $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$

镉-镍电池 $(-)\text{Cd}|\text{KOH}|\text{NiOOH}(+)$

金属氢化物-镍电池 $(-)\text{MH}|\text{KOH}|\text{NiOOH}(+)$

锂离子电池 $(-)\text{C}_n|\text{LiClO}_4(\text{MC}+\text{DEC})|\text{LiMO}_2(+)$

二次电池放电时借助热力学上自发的化学反应将化学能转变为电能，放电时负极是阳极，正极是阴极。二次电池充电的工作原理与电解器相似，充电时负极是阴极，正极是阳极。以铅酸电池为例，放电时的电极反应为

负极 $\text{Pb}+\text{HSO}_4^- \longrightarrow \text{PbSO}_4^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (1-1a)

正极 $\text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1-1b)

电池反应 $\text{Pb}+\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^- \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1-1c)

充电时将电能转变为化学能，负极和正极上发生的反应分别是式(1-1a)和式(1-1b)的逆向反应，即在外加电源的强制作用下使反应式(1-1c)非自发地往相反方向进行。储备电池也称“激活电池”，在储存期内其正、负极活性物质不与电解液接触，或者电解质处于干涸状态，使用前才注入电解液或用其他方法使电池激活，典型的储备电池有锌-银电池、镁-银电池、镉-汞电池、铅-高氯酸电池等。

据统计^[3]，1997年全球化学电源的销售额达 38×10^9 美元，其中一次电池占 93%，蓄电池占 7%。2001 年全球化学电源的销售额达 51×10^9 美元，其中一次电池占 91%，蓄电池占 9%。二次电池的重要用途之一是作为车辆动力电源。将用电非峰期的富余电能储存下来，随后用作城区车辆的动力是合理利用能源和减少环境污染的有效措施，开发高性能的二次电池无疑非常重要。

能源问题对国民经济发展和国家安全具有特别重要的意义。人类社会发达到今，绝大部分能量来自化石燃料资源，能量转换是通过热机过程来实现的。热机过程受卡诺循环的限制，不但转化效率低，致使资源巨大浪费，而且产生出大量的 CO_2 、 NO_x 、 SO_x 等气体和粉尘，给人类生存环境带来严重危害。因此，提高能源的利用率和开发利用非化石能源已成为实施可持续发展战略的关键因素，也是 21 世纪生产力发展和社会变革的主要议题。燃料电池 (fuel cells) 是一种可以连续工作的电化学发电装置，它能够将化学能直接地转换为电能。与热能转换系统比较，燃料电池具有以下优点^[4]。①效率高，它能够等温地将化学反应的 Gibbs 自

由能直接转换为电能,不必经过热机过程,因而不受卡诺循环的限制。燃料电池的理论能量转换效率可达85%~90%,由于电池运行时存在各种电极极化,实际的能量转换效率为40%~60%,仍比普通热机的效率高得多。如果实现热电联供,燃料的总利用率可达80%以上。②环境友好,几乎不排放 NO_x 和 SO_x , CO_2 的排放量比常规发电厂减少40%。燃料电池的运动部件少,工作时噪声低。11MW的大功率磷酸燃料电池的噪声水平可低于55dB。③运行可靠,可作为各种应急电源或不间断电源使用。正是由于这些突出的优点,燃料电池技术得到世界各国的普遍重视。

能量转换的另一重要领域是太阳能的电化学转换。天空晴朗时太阳辐射到地球表面的功率达 $1\text{kW}/\text{m}^2$ (已校正大气层吸收的损耗),0.01%地球表面接受的太阳辐射相当于当前全球所需的能量(约 $3\times 10^{20}\text{J}/\text{a}$)。随着能源短缺以及矿物燃料燃烧造成环境污染等问题的凸现,太阳能利用自然成为普遍关注的研究课题。将太阳能进行光电化学转换,转变为电能或直接转化为化学能,可望成为后化石能源时代的重要生产过程,具有长远的战略意义。

1.1.1.3 电化学表面处理与电解加工

电化学表面处理与电解加工是电化学工业的重要组成部分,据统计,在美国这部分产值占电化学工业总产值的20%以上,仅次于金属和化学品的产值居第二位^[5]。电化学表面处理技术在表面工程“三大技术”(即表面改性技术、薄膜技术和涂镀层技术)中占有重要地位^[6]。表面工程是将材料表面与基体一起作为一个系统进行整体设计,使材料表面获得材料本身短缺但又希望具有的性能,如提高防腐性能、改善外观和表面装饰或者使材料表面功能化,提高材料的耐磨、减磨、润滑、反光、导磁、吸热、可焊性或热加工等性能。与表面处理的其他方法(如物理气相沉积和化学气相沉积,即PVD和CVD)比较,电化学处理方法的优点是设备相对简单,投资较少,因而得到普遍应用。

电化学表面处理方法包括电镀、阳极化和电泳涂漆等电化学过程。此外金属自催化化学沉积(即化学镀,electroless plating)、表面磷化(phosphating)和铬化(chromating)也属于电化学表面处理的范畴,这些过程无需外加电流,但过程具有电化学的本质。电镀的品种有单金属(如Zn、Sn、Cu、Ni、Cr、Cd、Pb、Ag、Au等)和合金(如Cu-Zn、Cu-Sn、Pb-Sn、Sn-Ni、Ni-Cr、Ni-Fe等),以及含有PTFE或WC等固体微粒的复合材料等。化学镀技术发展非常迅速,不仅已普遍用于塑料、陶瓷、玻璃等绝缘材料的表面处理,而且是大规模集成电路和微机电系统制作中具有竞争性的重要技术。阳极化是Al、Mg、Ti、Cu和钢等表面改性的重要方法,分为耐蚀阳极氧化、黏结阳极氧化、瓷质阳极氧化、硬质阳极氧化、微弧等离子体阳极氧化和阳极氧化原位合成等。在电容器制造中也包含Al、Nb、Ta等的阳极化过程。

电化学加工(electrochemical machining)包括电解加工(anodic or electrolyt-

ic machining)、电铸 (electroforming) 和电化学刻蚀 (electrochemical etching) 等。电解加工是指利用电化学原理将金属工件作为阳极进行抛光、切割、铣削、扩孔或空腔加工的方法, 其操作在特殊的电解装置中进行。电解加工特别适合于硬金属的加工以及传统机械方法难于加工的复杂金属构件 (如非常细的孔、带弯曲锥形孔) 的制作。电铸是以母模为阴极进行金属电沉积的铸造方法, 用于制造模具、金属箔、金属网和各种高度逼真性的电铸产品。

电化学表面处理技术在微系统制造领域具有广阔的应用前景。电化学微构筑技术和约束刻蚀技术都是利用电化学原理制作三维多层微结构或几何图形复杂的三维构件的新技术^[7]。

1.1.1.4 环境污染物的电化学处理

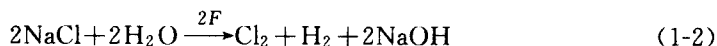
电化学工程技术除了用作绿色生产过程从源头上防止污染外, 还在环境污染物的治理方面发挥了不可低估的作用^[8]。环境污染物的治理已有若干比较成熟的技术, 但电化学方法具有一定竞争力, 其优点是: ①多功能性, 除破坏毒物外, 在某些情况下可同时实现有用物质的回收, 被处理的废液容积可从几微升直到几百万升; ②设备相对简单, 投资费用不大, 易于实现自动化, 且能量效率高。环境污染物的电化学处理方法有电解氧化或还原, 以及各种电化学分离技术, 如电吸附法、电渗析法、电浮离法和电凝聚法等。

电解氧化或还原是清除废水或废气中有害物质的基本方法。与化学法相比, 电化学法中用电子作反应剂, 不必投放化学试剂, 从而可减少二次污染。与生物降解法相比, 电化学法不存在生物相容性的问题。例如, 用生物降解法处理酚类物质会遇到一定困难, 而电化学氧化可使芳环打开, 将它转变为生物可降解的物质, 或者直接氧化为 CO_2 。电解氧化法在纺织和印染业的废水处理中也获得成功应用。电化学还原法的应用实例是电镀废水中重金属离子的处理与回收。

为了便于阐述电化学工程的基本原理, 有必要简要介绍几个典型的工业电化学过程^[9]。

1.1.2 氯碱生产

氯碱生产是最大吨位的电化学过程, 全世界 Cl_2 的年产量达 $3 \times 10^6 \text{ t}$ 以上, NaOH 的年产量达 $3.5 \times 10^6 \text{ t}$ 以上, 每年消耗的电能约 $100 \times 10^9 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。食盐水溶液电解的总反应一般表示为



氯碱生产的技术关键是使阴、阳极反应的产物隔离, 以免因发生各种副反应和次级反应而造成电能损失、产量下降和产品品质劣化, 甚至引起爆炸等安全事故。根据产物隔离的方法, 现代氯碱技术分为隔膜法、离子膜法和水银法 (汞阴极法), 图 1-1 是各种方法的基本原理示意。

隔膜法是最早出现的食盐水电解技术, 已历经多次技术革新。电极反应为

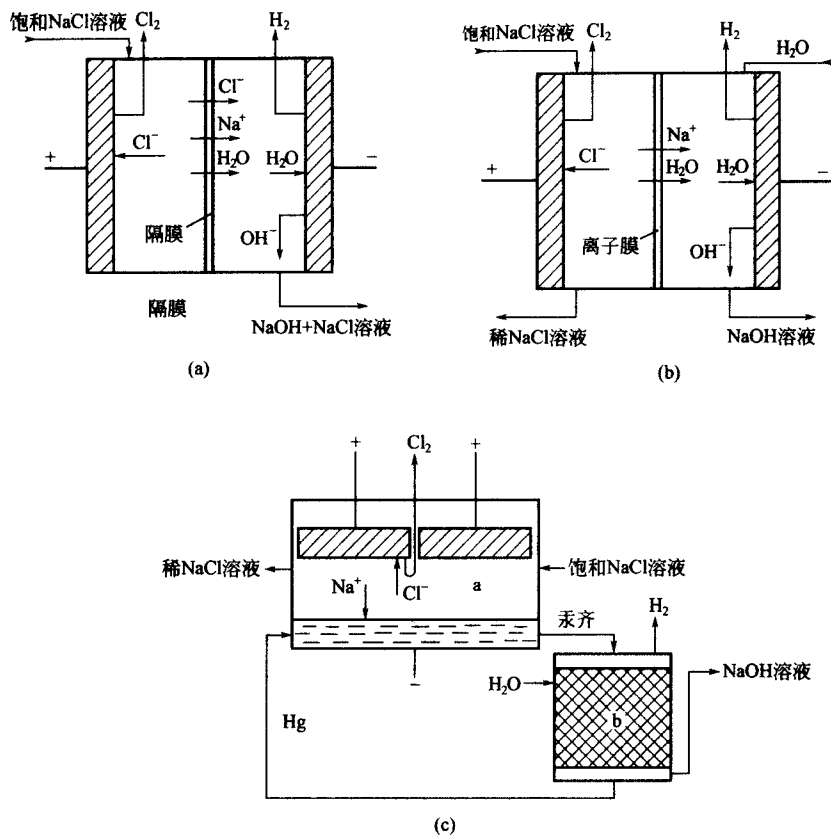
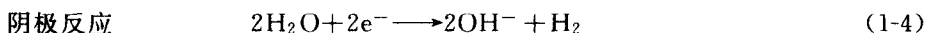
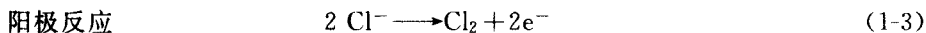


图 1-1 氯碱生产的隔膜法 (a)、离子膜法 (b) 和水银法 (c) 原理示意

图 (c) 中 a—电解槽; b—解汞塔



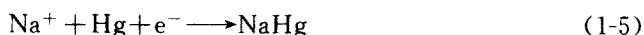
在隔膜法电解槽中, 阳极和阴极之间置有隔膜, 其材料通常是石棉, 它直接沉积在作为阴极的钢网上, 阳极则紧靠隔膜。阳极材料原先是石墨, 目前已广泛使用不溶性金属阳极, 即涂有 RuO_2 等催化剂的钛基材料 (称为尺寸稳定阳极, 缩写 DSA, dimensionally stable anode)。在新型电解槽中, 钢阴极上涂敷镍合金催化剂。30% 的精制食盐盐水连续进入阳极室, 而电解产生的氯气和氢气分别由阳极室和阴极室上方出口汇集到各自的输送管道中, 生成的碱液连续地由阴极室排出。隔膜法电解的理论开路电压为 2.17V, 但实际的单槽电压是 3.2~3.8V, 操作电流密度为 150~300A/m²。这个电流密度比较小, 为了达到较大的生产能力, 必须尽量增大电解槽单位体积中的电极面积。若阳极电流效率为 95%, 生产 1t Cl_2 的耗电量为 2600~3000kW·h。

隔膜法的缺点如下。①隔膜纯粹是一种物理屏障, 只要存在浓度梯度, 任何离

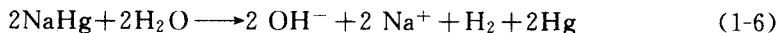
子或中性分子都会扩散通过隔膜。由于 Cl^- 会从阳极液扩散进入阴极液，使阴极室中溶液中的 Cl^- 含量增大。另一方面，阴极液中的 OH^- 会扩散进入阳极液，阳极液 pH 增大将促进阳极产物 Cl_2 的水解和阳极上的析氧反应。为了防止这些副反应的发生，要求阴极液中的 OH^- 浓度必须控制在 10% 以下。碱液的商品浓度一般为 50%，因此隔膜法生产中必须设置稀碱液浓缩的蒸发设备，蒸发过程消耗大量热能，况且蒸发后碱液中的 Cl^- 含量仍达 1%，产品纯度低。②隔膜的欧姆电压降相当大，造成较大的电能损失。为了防止盐水中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等杂质离子与碱作用并在石棉隔膜上生成沉淀，盐水在进入电解槽之前必须经过较高要求的精制。③石棉隔膜不能持久使用，通常每隔几个月需要更换一次，即便使用经过改性的石棉材料，隔膜寿命仍不超过 1 年，电解设备的频繁维修带来诸多问题。可见，隔膜寿命是电解槽设计和操作的决定因素。

离子膜法是 20 世纪 70 年代发展的新技术，其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。离子交换膜具有通透选择性，阳离子交换膜能够阻止阴离子的传输，甚至对 Na^+ 和 H^+ 的传输也有一定程度的选择性。理论上，离子膜法有可能直接生产出不含 Cl^- 的高浓度碱液，不过目前市售的阳离子交换膜尚不能完全阻止 OH^- 的传输，阴极液中的 NaOH 浓度实际上只能达到 20%~40%。因此离子膜法依然需要蒸发工序，但所耗能量明显比隔膜法的小，且碱液中 Cl^- 的含量明显降低。离子膜电解槽的操作电压为 3.1~3.8V，电流密度可达 $500\text{A}/\text{m}^2$ ，约为隔膜法的 2 倍。改用离子交换膜后，电化学反应器必须重新设计，通常采用板框压滤式结构。这种反应器组装灵活，但原料进入和产物排放用的管道很多，此外因受到离子膜尺寸的限制，反应器单元的生产能力较小。

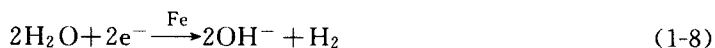
水银法用汞作为阴极，无需使用隔膜，阳极反应仍为式(1-3)，而阴极反应是式(1-5)：



生成的钠汞齐在另一反应器（解汞塔）中水解为 NaOH 和 H_2 ：



水银法的操作电压为 4.5V，电流密度可达 $800\sim 1400\text{A}/\text{m}^2$ 。精制的 35% 盐水连续流入电解槽内，电解产物氯气从槽的顶部离开，排出液中含 17% NaCl ，经处理后可循环使用。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 ，然后进入解汞塔。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：



上述两个反应在石墨球的不同部位上发生，二者反应速率相等因而没有宏观电流流通。氢气从解汞塔顶部溢出，50% 碱液由塔底流出，Hg 返回电解槽重新使用。水

银法的最大优点是生产能力大,产品纯度高,可直接获得 50% NaOH 的产品。20 世纪 70 年代中期水银法在发达国家的氯碱工业中占有相当重要地位,但因汞有毒性,70 年代末该法开始被淘汰。

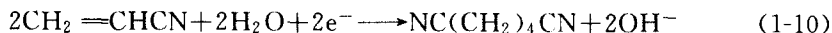
电解工序是氯碱生产的核心部分,然而从原料到产品需要经过许多工序,如上面提及的盐水精制工序和蒸发工序等。不同的工序构成了电解生产的流程图,由于工艺要求不同,隔膜法、离子膜法和水银法的流程各不相同。

1.1.3 己二腈的电合成

己二腈是尼龙 66 的中间体,也用作橡胶生产的助剂和除草剂。己二腈的传统合成方法是以乙炔和甲醛为原料,合成路线长、反应步骤多。相比之下,电化合成法相当简便,过程分两步进行,首先以丙烯为原料制成丙烯腈:



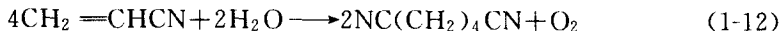
然后丙烯腈在阴极上进行氢化二聚反应,直接生成己二腈:



阳极上发生析氧反应:



电池反应为



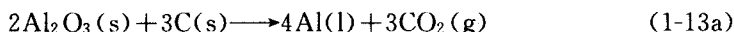
1965 年美国孟山都公司首次实现由丙烯腈氢化二聚制备己二腈的工业化,由于原料价廉易得,反应易于控制,该技术很快得到推广,目前已成为规模最大的有机电合成工业之一。20 世纪 70 年代后孟山都公司开发了第二代电解槽和生产工艺。与第一代电解槽不同,第二代电解槽采用双极式连接,由 50~200 块矩形钢板电极组成板框压滤式结构,不再使用离子膜,阴极表面为 0.1~0.2mm 厚的镀镉层,电极间距 2mm,电解液流速 1~2m/s。电解槽单元操作电压 3.9V,电流密度 200 A/m²。新工艺用的电解液是由丙烯腈和含 Na₂HPO₄ 及季铵盐 [磷酸六亚甲基-二(乙基二丁基)铵] 的水溶液组成的乳浊液。乳浊液中有有机相含 55%~60% 己二腈和 20%~30% 丙烯腈,水相中含 10%~15% Na₂HPO₄、0.4% 季铵盐以及 2% 硼砂和 0.5% Na₄EDTA (后两个组分用于降低钢阳极的腐蚀)。乳浊液在储槽和电解槽之间循环,同时部分连续抽出。从抽出液中分离出产物,并排除副反应产生的有机小分子和金属电极阳极溶解生成的金属离子。

1.1.4 金属的电解提取与精炼

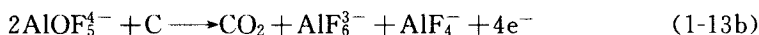
火法冶金是从矿物中提取金属的主要方法,但此法不适用于碱金属、碱土金属和铝等活泼金属的制取,此外火法冶金产品一般杂质含量较高。金属提取的原理是把矿物中稳定氧化态的金属离子还原为零价的金属,电解法也能实现这种过程,并可克服火冶法的上述缺点。然而,由于耗电量的制约,目前电解路线主要用于提取负电性很大的金属,如 Al、Na、Li、Mg 等,这些过程用的电解质是熔盐,故称

为熔盐电解。

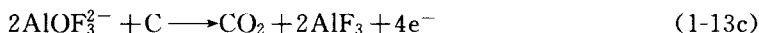
电冶金中 Al 的产量最大, 世界年产量约 $1.5 \times 10^6 \text{ t}$, 每年消耗电能约 $240 \times 10^9 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。电解过程以 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体为电解质, 为了降低熔点和提高电导率, 常加入碱金属或碱土金属的氟化物做添加剂, 电解温度 $950 \sim 970^\circ\text{C}$, 石墨作为阳极, 阴极是熔融的金属铝。电解的总反应为



当熔体中 Al_2O_3 浓度为 $3\% \sim 5\%$ 时, 阳极反应实际上是



或



阴极过程是



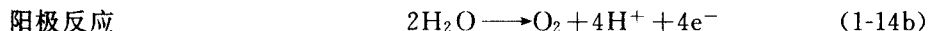
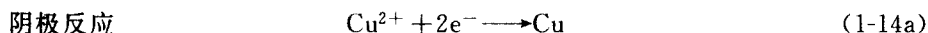
或



电解的理论电压为 1.2V , 工业生产时的实际槽电压为 $4.2 \sim 4.5\text{V}$, 电流效率为 $85\% \sim 90\%$, 耗电量 (以 Al 计) 为 $14 \sim 16 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。

倘若金属冶炼过程会造成严重污染, 或者对金属产品的纯度要求特别高, 也可采用电解路线。在电解质水溶液中进行的金属电解提取过程称湿法冶金。目前全球约有 50% 的 Zn 和 10% 的 Cu 是由电解法制备的, 此外 Ni、Co、Cr、Mn、稀土、Nb、Ta 等金属也用电解法进行批量生产。

铜电解提取的大致步骤是: 硫化物矿石经过焙烧生成氧化物, 后者用硫酸溶解成为硫酸铜的酸性水溶液, 用沉淀法或溶剂萃取法除去溶液中比 Cu^{2+} 更易还原的金属离子, 然后进行电解:



湿法电冶金用的电解槽比较简单, 通常是内衬橡胶或塑料的敞开水泥槽, 阳极和阴极交替排列, 相距 $5 \sim 15\text{cm}$, 采用单极式连接, 阳极为银铅合金, 阴极的基体一般是 Al 或 Ti, 待金属沉积层厚度达到 $3 \sim 5\text{cm}$ 后, 取出阴极并剥离沉积的金属。电解液的进料组成为 $2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 0.5 mol/L CuSO_4 , 同时含少量添加剂 (如明矾、硫脲等)。添加剂的作用是增大结晶度、抑制枝晶生长和气孔形成, 从而提高金属产品的品质。为使金属沉积层厚度均匀, 阳极面积通常比阴极的大。电解槽中一般不采用机械搅拌, 代之在电极下部通入空气以增强传质速率, 并减少电解槽中的固体杂质包埋到金属沉积层中。操作条件与电解液中的杂质含量有关, 典型的工艺条件是: 温度 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 槽电压 $1.9 \sim 2.5\text{V}$, 电流密度 $150 \sim 1500 \text{ A/m}^2$, 电流效率 $80\% \sim 96\%$, 铜的纯度超过 99.5% , 耗电 (以 Cu 计) 量为 $1.9 \sim 2.5 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。

与电解提取 (electrowinning) 不同, 电解精炼 (electrorefining) 的目的是除去不纯金属中的杂质元素。在电解精炼过程中, 纯度低的金属材料作为阳极, 欲提