

高等学校教学用书

电化生产工艺学

上册

В. Г. 霍米亚科夫

В. П. 馬紹維茨著

Л. Л. 庫茲明

高等教育出版社

高等学校教学用书



电化生产工艺学

上册

B. Г. 霍米亚科夫
B. П. 馬紹維茨著
Л. Л. 庫茲明
顧永康等譯

高等教育出版社

高等学校教学用书



电化生产工艺学

下 册

B. Γ. 霍米亚科夫
B. II. 馬紹維茨著
Л. Л. 庫茲明
顧永康等譯

高等教育出版社



本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1949年出版的霍米亞科夫(В. Г. Хомяков), 馬紹維茨(В. П. Машовец)及庫茲明(Л. Л. Кузьмин)合著的“電化生產工藝學”(Технология электрохимических производств)譯出。原書經苏联高等教育部審定為化工學院及化工系用教科書。

全書分三編, 共十章。第一編敘述化學電源的工藝學——原電池及蓄電池。第二編介紹動電過程和氫與氧、氯與鹼及氧化與還原產品的電解生產。第三編研究電冶及電鍍的問題。

本書中譯本分上下兩冊出版, 上冊包括第一、第二編, 下冊為第三編。

本書可作化工院系學生教科書, 亦可供冶金院系學生和電化工業技術人員作參考之用。

參加本書譯校工作的為中國化學會上海分會和中華化學工業會俄文小組組員江伯厚、李永鍵、沈福慶、林光祥、周頤年、張國馨、楊致遠、楊琮、繆泉源、顧永康和傅伍堯。

電 化 生 產 工 藝 學

上 冊

В. Г. 霍米亞科夫, В. П. 馬紹維茨, Л. Л. 庫茲明合著

顧 永 康 等 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

蔚文印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 15010-8 開本 850×1168 1/32 印張 12 13/16 插頁 1 字數 333 000

一九五六年六月上海第一版

一九五六年六月上海第一次印刷

印數 1-7,500

定價(10) ¥ 1.90

本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1949年出版的霍米亞科夫 (В. Г. Хомяков)、馬紹維茨 (В. П. Машовец) 及庫茲明 (Л. Л. Кузьмин) 合著的“电化生產工藝學” (Технология электрохимических производств) 譯出。原書經苏联高等教育部審定为化工学院及化工系用教科書。

全書分三編, 共十章。第一編敘述化学电源的工藝學——原電池及蓄電池。第二編介紹动电过程和氢与氧、氯与鹼及氧化与还原產品的电解生產。第三編研究电冶及电鍍的問題。

本書中譯本分上下兩册出版: 上册包括第一、第二兩編; 下册为第三編。

本書可供化工院系學生作教科書, 亦可供冶金院系學生和电化工業技術人員作参考之用。

参加本書譯校工作的为中國化学会上海分会和中華化学工業会俄文小組組員江伯厚、李永健、沈福慶、林兆祥、周頤年、張國馨、楊致远、楊琮、繆泉源、顧永康和傅伍堯。

电 化 生 產 工 藝 学

下 册

В. Г. 霍米亞科夫, В. П. 馬紹維茨, Л. Л. 庫茲明合著

顧 永 康 等 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海三星印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·9 開本 850×1168 1/32 印張 84/16 字數 213,000

一九五六年七月上海第一版

一九五六年七月上海第一次印刷

印數 1-6,000

定價 (10) 羊 1.20

序

化学工業高等学校在电化生產工藝学普通課程方面的教学計劃，規定要十分詳尽地講授在一切工業部門中应用的电化方法的理論和技術。

可是，在現有的应用电化学方面的教本当中，不論是在範圍上或在內容上，都沒有一本是符合教学計劃的。其中有些已經相当陈舊，不能反映出电化工業的現代面貌；另一些則是依照冶金工業高等学校的教学計劃編寫的，或則僅僅觸及电化学的应用的个别部門。

著者們在編寫本書的時候，力求闡明教学大綱所規定的範圍中的一切材料。

因为大学生們是在修習理論电化学之后接着就修習电化生產工藝学的，所以著者認為沒有必要述及一般的理論問題，而在敘述工業過程上的專門理論的時候，也僅僅是限於主要定律的簡短的提示。

本書編寫的分工如下：第一編是庫茲明（Л. Л. Кузьмин）編著的，由霍米亞科夫（В. Г. Хомяков）参加协助；第二編是霍米亞科夫編著的；第三編是馬紹維茨（В. П. Машовец）編著的。著者們竭誠欢迎与接受一切的批評和指正。

著 者

上 册 目 錄

原序
緒論

第一編 化學電源

第一章 原電池	8
I. 原電池的一般理論	8
1. 原電池的電動勢	8
2. 原電池的熱力學	13
3. 原電池的極化和去極化	19
4. 原電池的電性能	24
II. 濕電池	29
1. 無去極劑電池	29
2. 液體去極劑電池	32
3. 固體去極劑電池	34
4. 氣體去極劑電池	41
5. 創造燃料電池的問題	44
III. 干電池	47
1. 干電池的構造和理論	47
2. 干電池電極的製造	55
3. 電解液的配制和干電池的裝配	68
第二章 鉛蓄電池	75
I. 鉛蓄電池理論	75
1. 鉛蓄電池的基本概念	75
2. 雙極硫酸化的理論	76
3. 陽極電位和陰極電位	78
4. 鉛蓄電池的熱力學	81

II. 鉛蓄電池的電性能	83
1. 充電曲線和放電曲線	84
2. 鉛蓄電池的電容量	88
3. 效率與自行放電	93
III. 鉛蓄電池極片的構造和製備	97
1. 極片的構造	97
2. 槽和極片的製造	104
IV. 鉛蓄電池生產的工藝學	110
1. 極片的塗膏	111
2. 極片的形成	119
3. 蓄電池的裝配	124
第三章 鹼性蓄電池	131
I. 鹼性蓄電池的理論及其電性能	131
1. 鹼性蓄電池內進行的反應	131
2. 鹼性蓄電池的電極電位和電動勢	136
3. 鹼性蓄電池的電性能	137
II. 鹼性蓄電池的製造	142
1. 鐵-鎳蓄電池的電極	142
2. 鎳-鎳蓄電池的電極	147
3. 鹼性蓄電池的裝配	149
4. 鹼性蓄電池的優點及其實際應用	151
第一編參考書目	155

第二編 無金屬析出的電化生產

第四章 動電過程	156
I. 電滲和電泳	156
1. 動電電位	157
2. 電滲和電泳的速度	159
3. 電滲和電泳在工業上的應用	160
II. 動電作用的工業應用	161
1. 泥煤的脫水	161
2. 陶土的精製	162

3. 膠及明膠的精制	164
4. 橡膠的沉澱	165
5. 鞣皮	166
6. 水的電滲淨化	167
第五章 氫和氧的電解法生產	175
I. 電解法生產氫和氧的理論基礎	176
1. 氫和氧的性質	176
2. 電解水時在電極上進行的反應	178
3. 水的理論分解電壓	182
4. 電壓的衡算	188
5. 能量衡算和物料衡算	192
II. 水電解槽的裝置和操作原理	197
1. 電解的合適條件	197
2. 電極的型式	198
3. 氣體的分隔和排出	202
4. 電解槽內水的供應	205
III. 工業上的水電解槽	207
1. 工業電解槽的型式及其分類	207
2. 簡單電極的單極性電解槽	209
3. 複雜電極的單極性電解槽	215
4. 雙極性電解槽	224
IV. 在加壓下水的電解	235
1. 概論及理論基礎	235
2. 加壓下電解水的實際應用	237
第六章 氯和鹼的電解法生產	241
I. 制氯概論	241
1. 氯的性質和用途	241
2. 制氯工業的發展	244
3. 電解法生產氯和鹼的原料	245
II. 電解法制氯的理論基礎	252
1. 電極過程	252
2. 氯化物的分解電壓和分解能	258
3. 電解制氯的方法	266

III. 氯电解槽的电极和隔膜	267
1. 陽極和陰極	267
2. 隔膜	274
IV. 用固体陰極电解制氯的方法	279
1. 不流動电解液法的理論基礎	279
2. 不流動电解液的电解槽的構造	286
3. 逆流法的理論基礎	289
4. 逆流分層电解液的电解槽	296
5. 逆流濾过隔膜电解槽	300
V. 用汞陰極电解制氯的方法	317
1. 汞陰極法的理論基礎	317
2. 汞电解槽的構造	328
VI. 电解法制氯制鹼的主要过程和流程圖	338
1. 主要的工藝过程	338
2. 用濾过隔膜电解槽电解制氯的流程圖	345
第七章 氧化和还原产品的电化生产	348
I. 电化学的氧化和还原	348
1. 电极上的氧化-还原反应	348
2. 影响氧化-还原反应進行的条件	350
II. 氯酸盐類的电化生产	354
1. 次氯酸钠的制造	364
2. 氯酸盐的制造	364
3. 高氯酸盐的制造	372
III. 过氧化物和其他氧化性化合物的电化生产	375
1. 过二硫酸鹽和过氧化氢的制造	375
2. 过硼酸钠的制造	386
3. 赤血鹽的制造	389
4. 锰化合物的制造	391
5. 鉻酸的再生	397
IV. 电化还原工藝学	399
次硫酸鈉的制造	399
第二編 参考書目	402

下 册 目 錄

第三編 金屬的电解离析工藝学

第八章 湿法电冶金学	403
I. 湿法电冶金的理論基礎	404
1. 水溶液中金屬的陰極离析	404
2. 金屬的陽極溶解	408
II. 銅的电解精煉	415
1. 概論	415
2. 銅的电解精煉过程的理論基礎	417
3. 銅的电解精煉工藝学	427
4. 电解液和泥渣的处理	440
III. 貴金屬的电解精煉	444
1. 銀的精煉	444
2. 金的精煉	450
IV. 从礦石中电解提取鋅和銅	454
1. 电解煉鋅	454
2. 电解煉銅	470
V. 鎳、鉛、錫与鉄的湿法电冶煉	477
1. 鎳的电解离析	477
2. 鉛的电解离析	485
3. 錫的电解离析	490
4. 鉄的电解离析	494
第九章 电鍍術	500
I. 防护金屬腐蝕的方法	500
1. 关于腐蝕的概念	500
2. 防止腐蝕的方法	507
II. 电鍍術的理論基礎	512
1. 离子陰極放电的机理	512

2. 陰極沉積物生成的机理与其結構	516
3. 电解液的分散本領	526
4. 沉積物与主体的联接	531
III. 实用电镀術	533
1. 待鍍物的准备	533
2. 鍍銅、鍍銀和鍍金	537
3. 鍍鋅和鍍錫	543
4. 鍍鋁、鍍鈷和鍍鉄	549
5. 鍍鉻	555
6. 鍍錫、鍍鉛和鍍合金	560
7. 电镀車間中的裝置和設備	585
8. 电鑄	573
第十章 熔融物的电冶金学	582
I. 熔融物电冶金的一般原理	582
1. 熔融介質电解的理論	582
2. 熔融物电解的工藝特点	593
II. 鹼金屬的电解生產	596
1. 电解氫氧化鈉制鈉	596
2. 电解氯化鈉制鈉	602
3. 其他鹼金屬的电解生產	605
III. 鹼土金屬的电解生產	607
1. 电解氯化鎂制鎂	607
2. 制鎂的其他方法	620
3. 鎂的精煉	621
4. 鈣的电解生產	623
5. 鈹的电解生產	626
IV. 鋁的电解生產	630
1. 鋁的性質、应用与制造的概論	630
2. 电解制鋁的原料	634
3. 电解制鋁的理論基礎	641
4. 电解槽的構造	648
5. 电解槽的运轉	653
6. 鋁的再熔和精煉	658
第三編 参考書目	661

緒 論

十九世紀初叶，科学史上記載着一系列有關电流對於化学物質的作用的傑出的研究和發現。

俄羅斯的彼得羅夫院士(В. В. Петров, 1762—1834 年)，就是最初的电化学家之一。他在 1802 年制出了一个全世界最強力的電池組，並進行了許多电化学上的重要研究。在 1803 年，彼得羅夫就發表了他的關於汞、鉛、錫的氧化物，水，以及某些有机化合物的电解的實驗結果。在 1802 年，他就首先觀察到兩枚碳極之間的电弧，把它描寫為“可以把暗室照耀得十分清楚的極亮的白光”。

戴維(Дэви)記述这个現象時已經是 1813 年。發現电弧的榮譽不公正地安加在戴維身上，實際上这种榮譽應該歸之於俄羅斯學者彼得羅夫。

1805 年，格羅特古斯(Ф. Гротгус)在俄羅斯闡明了电解歷程的基本理論；對此後的理論电化学的發展起了巨大的影响。格羅特古斯在 1819 年就首先發表过电离的概念，後來阿累尼烏斯(Аррениус)只是更詳細地加以發揮罢了。

1807 年，莫斯科大学教授列依斯(Ф. Ф. Рейс)發現了电滲現象和电泳現象。

电鑄是彼得堡的雅柯比院士(В. С. Якоби)在 1837 年發明的。後來英國人斯賓塞爾曾企圖否認这位俄羅斯學者的首先地位。

1847 年，雅柯比的發明在俄羅斯獲得了首次的工業应用(精煉銅)。其他國家应用这个方法是在 1865 年才開始的。

俄羅斯的費多羅夫斯基(Э. Г. Федоровский)中尉在 1867 年發明了

無縫銅管的電解製造法，彼得堡的克列因 (Клейн) 在 1869 年發明了鐵的電鑄法，這一電鑄法曾在國家紙幣發行局中實際應用過。

電化學上的新發現一個接一個迅速地出現。在 1803 年鹽類首次被分解為酸和鹼。在 1807—1808 年，用電解法制得了直到那時還不知道的金屬鈉和鉀，在 1852—1854 年則制得了鎂和鋁。在三十年代，法拉第得出了電解產品和電能消耗之間有着一定的數量關係的定律。

單看初期的一些研究就很明顯，電解是有着極大的實用意義的：它開拓了一個嶄新的生產部門，根本地改變了舊工業技術的面貌。可是，電解在實際上的廣泛應用卻是在 1870 年發明了發電機之後才開始的。

在七十年代，開始建造了第一批以電化方法精煉銅的電化工廠。在 1886—1888 年出現了用電解法制取鋁和氯酸鹽的工廠。在 1890 年，開始在工廠中用電解法制取氯、鹼和金屬鈉，接着是水的電解、用電解法精煉鎳等等。

在現代，鹽類水溶液的電解、熔融物的電解和製造電池等已經成為最大和最重要的工業部門之一——電化工業。

電化工業的任務是極多的，也是各式各樣的。其中最重要的是：(1) 精煉有色金屬和貴金屬，(2) 從礦石中提煉有色金屬，(3) 制取鹼金屬、鹼土金屬和其他輕金屬，(4) 製造合金，(5) 製造氯和鹼、氧和氫，(6) 製造無機鹽和氧化劑，(7) 裝飾金屬表面的電鍍，(8) 防止金屬的腐蝕，(9) 從非金屬的模子製造金屬複本，(10) 製造蓄電池和其他各種電池。

在短期間內，許多化學方法都被電化方法淘汰了，後者成為某些產品的惟一的工業制法，例如制取氯、過氧化物、鋁、鎂、鈉等等。

化學方法和電化方法兩相比較，後者具有許多極重要的優點。在許多場合，若使用電能來完成化學反應，就可以大大地簡化某些產品的制法，使它的價格劇降而使該項產品得以廣泛應用。用化學方法製造

時價格很高的鋁、鈉、鎂等輕金屬，便是例子。

電化方法使我們有可能在主要產品之外更取得有價值的副產品，以及使用廉價的原料和更有效地利用這種原料。例如，用化學方法從鹽酸或氯化氫制取氯，只利用了這種原料的 30—65%。電化方法則可以使用天然的食鹽作為原料，而且幾乎可以百分之百地利用它。同時，除了氯以外，又可以得到有價值的副產品苛性鈉和氫。

用電化方法精煉金屬時，可以得到含有貴金屬的作為廢產物的渣滓：煉銅時有金和銀，煉鎳時有鉑和鈾。所取得的貴金屬的價值可以完全抵償精煉費用。

用電化方法提煉有色金屬，可以擴大原料的範圍：貧礦有了廉價提煉的可能性。例如，應用濕式的電化方法，可以有效地提煉含銅量為 0.7% 甚至 0.4% 的貧礦；這種貧礦如用高溫冶金方法冶煉，是完全不合算的。

電化方法的本質上的優點是所得的產品純度特高，這樣的純度，用化學方法通常是根本不能達到的。

可是，電化方法同時也具有若干缺點。主要的缺點是電能的大量消耗。所以，大量廉價電能的供應，乃是使電化工業發展的最重要的先決條件。正因為如此，所以電解現象在發現後經過了七十年，直到發電機發明之後，才能在工業上應用。

革命前的俄羅斯，由於它的落后的技術基礎，在生產電能的規模上是世界上落后的國家之一。在 1913 年，俄羅斯的發電站的全部能量僅為 1098000 千瓦。所以，雖然俄羅斯在電化學上是個發明和發現極多的國家，而它的電化工業卻還處在萌芽狀態的這個情況，就並不奇怪了。

在偉大的社會主義十月革命之後，按照列寧和斯大林的指示，早在 1920 年初就決定開始建設強大的發電站，朝着完成“俄羅斯電氣化委員會(ГОЭЛРО)計劃”的目標邁進。

到1941年初,苏联的發電站的總能量,和沙皇時代比較,已增強到十一倍,而电能輸出量則增加到二十五倍。在生產电能的規模上,苏联已躍居歐洲的第二位,世界的第三位。

这样,在最初的三个斯大林五年計劃的期間,在苏联已經創造了發展強大和先進的电化工業的先決条件。

在这些年內,在苏联產生了許多新的电化工業:鋁、鎂、鈉、鋅的制造,鉛、鎳的精煉,氫、过氧化物的制造等等。那些在革命前原有的工業生產也不可估量地壯大了,例如銅的精煉、氯的制造、鉛極蓄電池的生產等等。这些生產中有好些是全世界規模最大的。

按照五年計劃的規定,預計在1946—1950的期間內,鋁的生產量將增加到2倍,鎂到2.7倍,鎳到1.9倍,鋅到2.5倍,銅到1.6倍,苛性鈉將增加278000噸,發電站能量將增加11.7百万千瓦,而把總發電能量增加到22百万千瓦。

按照五年計劃的規定,在第四个五年計劃中,电化工業的發展不僅是增加生產能力,而且要轉向更完善、更先進的技術水平,以保證更高的电能利用率、提高主要电化設備的生產能力、綜合使用新品种的原料、組織新的电化生產、推行生產檢查与調節的自動化。

第一編 化學電源

能夠使化學能轉變為電能的裝置，叫做化學電源或電池（廣義的）。

按照工作的性質，化學電源可以分為二類：（1）原電池，亦可逕稱電池（狹義的），（2）副電池，或稱蓄電池。

凡是在實際上只能被使用到活性物質（由它們的化學變化才發生電能的物質）未耗盡以前為止的化學電源，叫做原電池。當這些活性物質實際上已經完全耗盡的時候，原電池就失却效用，而且不能用簡單的方法使它們再生而再度使用。這是說，原電池只能供用一次。

原電池本身也可以按照構造不同分成二類：採用液態電解液的濕電池和電解液不能流動的干電池。

副電池或蓄電池，在原則上講是可以無限期地使用的。當蓄電池中產生電流的活性物質耗盡以後，只消簡單地應用來自某種其他電源的直流電反向通過蓄電池，就可以重新造成活性物質。

這種用電流使已耗盡的活性物質再生的過程，叫做蓄電池的充電。和充電相反的，消耗活性物質而造成電流的過程，叫做放電。充電時，取自外來電源的電能就轉變為所生成的活性物質的化學能，並以這種狀態積聚起來，或者說，“蓄”在“電池”里面，於是我們就可以把電能保藏在蓄電池里，且可以把它們一起搬運。蓄電池這個名字，就說明了副電池的這一性質。

在上一世紀的前半期，原電池曾是電能的唯一來源。伏打（Вольта）在1800年發明的第一個原電池，曾成為此後制出的其他原電池的典范。原電池方面的最重要的改良是：1833年採用了去極化劑，保證了電池的較穩定的電動勢；1836年採用了中性電解液，提高了電池的耐