

化工工人技术理论培训教材



电解及其设备

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

电 解 及 其 设 备

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

电解及其设备 / 化学工业部人事教育司, 化学工业部
教育培训中心组织编写. —北京: 化学工业出版社, 1997
化工工人技术理论培训教材
ISBN 7-5025-1917-3

I. 电… II. ①化… ②化… III. ①电解-理论-技术培
训-教材②电解-设备-技术培训-教材 IV. TQ151

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 12835 号

化工工人技术理论培训教材

电 解 及 其 设 备

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

责任编辑: 田 桦

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京昌平振南印刷厂印刷

北京昌平文盛装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 37/8 字数 105 千字
1997 年 10 月第 1 版 1997 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-1917-3/G · 523

定 价: 7.50 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划和教学大纲》的要求,组织有关人员,编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以计划和大纲为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术的发展 and 现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和大纲规定时,我们在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,我们把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册：《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应（一）》、《有机化学反应（二）》、《有机化学反应（三）》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册：《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表（一）》、《化工分析仪表（二）》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材 6 册：《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册：《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册：《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写作》、《标准化基础知

识》和《化工生产管理知识》。

在教材编审过程中，尽管广大编审人员作了很大努力，但由于我们经验不足和教材编审时间的限制，部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意。为此我们建议：

一、各单位在组织教学过程中，要按不同等级的培训对象，根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求，以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学要与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外，还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况，制订相应的教学方案，确定相应的教学内容。以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中，如发现教材中存在一些问题，可及时与我们联系，也可与教材的编者或出版单位联系，使教材中的问题得到及时更正，以利教学。

我们组织编写本套教材，得到了全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助，在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

内 容 提 要

本教材共分三章十节。书中专门论述了食盐水电解的基本原理、电解食盐水工艺及设备、电解食盐水生产中的有关计算,着重阐述了隔膜法金属阳极电解,离子膜法电解生产烧碱的基本原理和电解的主要设备。本书宜作为氯碱电解生产人员的培训教材,可供电解工人学习使用,也可作为专业技术人员的参考资料。

目 录

电解及其设备 (无 040)	1
第一章 电解基本原理	2
第一节 概述	2
一、电的导体	2
二、电离与离子迁移	3
三、电导	4
四、电极电位	6
第二节 电解定律	11
一、法拉第定律	11
二、应用	12
第三节 电流效率、槽电压和电能消耗	13
一、电流效率	13
二、槽电压	17
三、电能消耗	23
第四节 电解制碱原理	24
一、隔膜法电解制碱原理	24
二、水银法电解制碱原理	28
三、离子膜法电解制碱原理	30
第二章 电解食盐水工艺及设备	34
第一节 电解制碱工艺	34
一、隔膜法制氯碱工艺	34
二、水银法制碱工艺	35
三、离子膜法制碱工艺	37
第二节 立式吸附隔膜电解槽	39
一、电极与隔膜材料的选择	40
二、金属阳极电解槽的结构	50
三、国内金属阳极电解槽的主要槽型	52

四、金属阳极电解槽的制作	53
五、电解槽的检修	56
第三节 离子膜电解槽	59
一、离子交换膜的性能和种类	59
二、离子膜电解槽	66
三、AZEC-F 型离子膜电解槽	77
四、复极式电解槽	82
第四节 影响电解槽技术经济指标的主要因素	84
一、隔膜法电解生产烧碱	84
二、离子膜法电解生产烧碱	92
第三章 电解食盐水生产中的有关计算	102
第一节 物料衡算	102
一、计算依据	102
二、物料衡算	102
三、电解槽总的物料平衡情况图表	108
第二节 热量衡算	108
一、热量衡算的基本原则	108
二、能量衡算	109
三、隔膜电解槽热平衡情况图表	111
参考文献	112

电 解 及 其 设 备

(无 040)

太原化学工业集团公司化工厂	杨金太	编
	任建芬	
太原化学工业集团公司化工厂	李文学	审

第一章 电解基本原理

第一节 概 述

电化学是研究通过电流产生化学变化或者通过化学反应产生电能的科学。比如，在电解槽中利用电能来产生所要求的化学变化，而在化学电池中则用化学反应来产生电能。电化学在国民经济中起着重要的作用，食盐水溶液电解制取氯气、氢气和烧碱，就是电化学在化学工业上应用的一个典型例子。同样，利用电解的方法还可以制备其他一些重要的基本化工产品如氢氧化钾、氯酸钾、过氧化氢、氧等。在冶金工业中，电化学也得到了广泛的应用，许多有色金属铝、铅、镁、钠、钾以及重要的稀有金属锆、锂、铪等都是用电解法冶炼的，还有铜、铅、锌的精炼及金、银等的回收也是用电解法来实现的。电化学方法还可以应用在机械制造部门，如电镀、电解加工、电铸、电抛光、电泳涂漆等。电化学工业的另一个重要部门是化学电源工业。工业、交通运输、国防、空间技术等各方面的发展，对化学电源提出新的要求，发展了质量轻、体积小的高能电池，如银-锌、锌-空气、氢-氧、钠-硫等电池，在防腐蚀技术中，普遍采用电化学的方法进行阴极和阳极保护。

一、电的导体

能导电的物体称为导体，按其导电方式的不同可分为两大类。

第一类导体：金属和石墨等，由于这些物体中存在着自由电子，当导体两端有电位差时，自由电子作定向运动而导电，这样的导体在电流通过时，只能看到导体本身的温度升高，而不发生任何化学变化，称为电子导电。

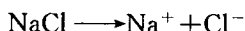
第二类导体：电解质（酸、碱及盐类）溶液和熔融状态的电解质，其导电的原因是离子的存在而不是电子，当插入电解质溶液中的两电

极之间存在有电位差时，正离子移向阴极，负离子移向阳极，同时电极上有化学变化发生，这一类导体的导电称为离子导电。

第二类导体在直流电的作用下发生化学变化的过程叫做电解，将电流引入电解质的导体称为电极，电极一般用金属或石墨做成，与电源的正极相连接的叫阳极，与电源的负极相连接的叫阴极。

二、电离与离子迁移

当电解质溶解在水中时，便离解成带电的微粒——离子，这种过程称为电离。例如食盐溶解在水中时，便离解为氯离子(Cl^-)和钠离子(Na^+)：



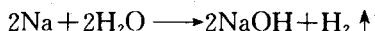
在纯水中也同样有少量的水分子离解：



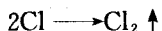
因此，在水溶液中，除了电解质的离子外，还含有若干数量的氢离子(H^+)与氢氧离子(OH^-)。

在上列反应中，新生成的两种离子的电荷值是相等的，但其符号不同。“+”号的表示带正电荷的正离子(也叫阳离子)，“-”号的表示带负电荷的负离子(也叫阴离子)。

不带电荷的微粒——原子的性质与带电荷的微粒——离子的性质有本质上的不同。例如钠原子遇水便起激烈反应：



又如，氯原子会转变为氯分子，氯分子呈气泡状态从溶液中逸出。



但是离子的情况就不同了，钠离子与氯离子在水溶液中没有状态变化。

当直流电通过电解质水溶液时会发生化学变化，是由于离子运动在电极上放电的结果，见图 1-1。

离子是在溶液中运动着的，当直流电通过电解质水溶液时，离子便按

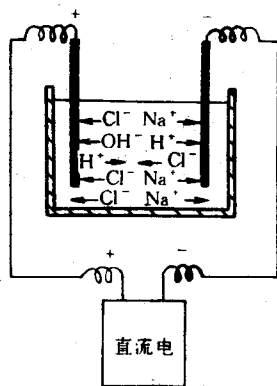
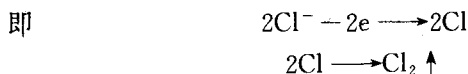


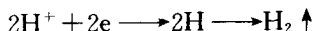
图 1-1 电解时离子运动情况

照同性相斥，异性相吸的原理来运动，带正电荷的阳离子向阴极迁移，带负电荷的阴离子向阳极迁移。阳离子到达阴极时在阴极上放电，结果失掉了所带的正电荷而变成不带电的原子。同理，阴离子到达阳极时便在阳极上放电，结果失掉了所带的负电荷也变成了不带电的原子。

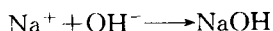
当电解食盐水溶液时，氯离子在阳极上放电变成了氯原子，随后变成氯分子而逸出。



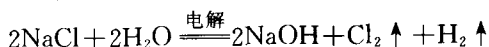
在阴极上氢离子放电变成氢原子，随后变成氢分子逸出。



在阴、阳极上的两个反应是同时进行的，而溶液中不放电的钠离子和氢氧根离子则在阴极附近结合生成氢氧化钠，即



食盐水溶液电解反应为



因此，电解过程的实质是电解质溶液在直流电作用下，溶液中的离子在电极上分别放电而进行的氧化还原反应。阳离子在阴极上得到电子而被还原，阴离子在阳极上放出电子而被氧化。

三、电导

电流通过任何导体时都会遇到一定的阻力，通常称为电阻用 R 表示。欧姆定律指出：通过导体的电流 I 与导体两端的电压 V 成正比，与这段导体的电阻 R 成反比。

$$\text{即} \quad I = \frac{V}{R}$$

式中 I ——电流强度，A；

V ——电压，V；

R ——电阻， Ω 。

导体的电阻，决定于其长度 l ，横截面积 S 及导体的材质，其相互

关系可以用下式表示：

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

式中 ρ ——电阻率， $\Omega \cdot \text{cm}$ ；

l ——导体长度， cm ；

S ——导体的横截面积， cm^2 。

对于电解质，通常用电阻的倒数 $\left(\frac{1}{R}\right)$ 来表示其导电能力，称为电导 G ，即

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

同样，也常用电阻率 ρ 的倒数电导率 (γ) 来计算，即

$$\gamma = \frac{1}{\rho}$$

γ 的单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，其值越大则导电能力越强，反之，导电能力就越弱。

电解质溶液的电阻可以用下式计算：

$$R = \frac{1}{\gamma \cdot S}$$

将 R 值代入 $V = IR$ 公式中，即

$$V = \frac{I}{S} \cdot \frac{1}{\gamma} = J \cdot \frac{1}{\gamma} = J \cdot \rho$$

$\frac{I}{S}$ 是在单位面积上通过的电流强度，用字母 J 表示，单位是 A/m^2 、 A/dm^2 、 A/cm^2 、 A/mm^2 。

电解质的电导率与溶液的浓度、温度有关。在一定的浓度和温度下，每一物质的溶液均具有一定的电导率，当温度升高时，电导率就随着增加。

不同浓度、不同温度的氯化钠水溶液的电导率列于表 1-1，并示于图 1-2 中。可以看出，氯化钠溶液的电导率是随浓度的增加而增加；并随温度的升高而加大。因此，为了降低槽电压，应维持在较高的温度下进行电解。

表 1-1 不同温度下氯化钠水溶液的电导率

NaCl 浓度		电导率/ $S \cdot cm^{-1}$					
g/L	mol/L	18 C	30 C	50 C	70 C	80 C	100 C
219	3.74	0.193	0.250	0.342	0.433	0.488	0.6
260	4.44	0.205	0.260	0.360	0.461	0.516	0.658
308	5.26	0.215	0.276	0.385	0.500	0.558	0.684

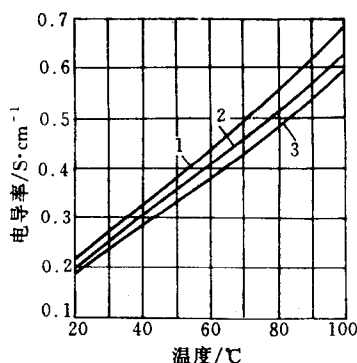


图 1-2 不同温度下氯化钠水溶液的电导率

1—308g/L NaCl; 2—260g/L NaCl;

3—219g/L NaCl

四、电极电位

(一) 概念

在原电池中,把两个电极用导线联结起来就有电流通过,说明两个电极之间有电位差存在,每一个电极都有一个电位,由于原电池的两个电极的电位不同,因而原电池能产生电流。

如图 1-3 所示,当金属插入盐溶液时,金属表面上的正离子受到水分子的吸引有进入溶液变成离子的趋向,而将电子留在金属的表面。金属越活泼或溶液中金属离子的浓度越小,这种趋向就

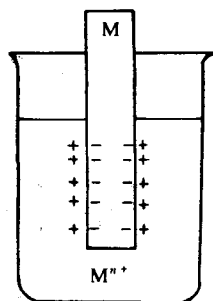


图 1-3 电极电位产生现象

M—金属; M^{n+} —金属离子

越大。同时,溶液中的金属离子有从溶液中沉积到金属表面上的趋向,溶液中金属离子浓度越大,这种趋向越大。当这两种方向相反的过程进行的速度相等时,即达到动态平衡: $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$ 。如果此时金属溶解的趋向大于金属离子沉积到金属表面的趋向,则金属带负电而溶液带正电,并且由于溶液中的金属离子和金属表面的电子间存在着静电吸引作用,因此溶液中金属正离子聚集在与金属相接触的表面层,而不溶于溶液的电子则聚集在与水接触的金属表面上,在溶液和金属的界面间形成了分别由带正电的金属离子和带负电的电子所构成的双电层,这种双电层存在着电位差,就产生了电极电位。如果前一种趋向小于后种趋向,则金属带正电而溶液带负电,此时也形成双电层,也产生了电极电位。由于金属的活泼性不同,各种金属的电极电位的数值也是不相同的,若将两种电极电位数值不同的电极以电池的形式联接起来,则在两极之间就有一个电位差,因而产生了电流。

(二) 标准电极电位

国际上采用的标准电极是标准氢电极,把标准氢电极电位作为零,将某金属放入其盐的溶液中,当金属离子的活度为 1g/L ,温度为 25°C 时,该金属电极与标准电极之间的电位差,是该金属的标准电极电位。例如,测定 Zn^{2+}/Zn 电对的电极电位,如图 1-4 所示,将 Zn^{2+}/Zn 电

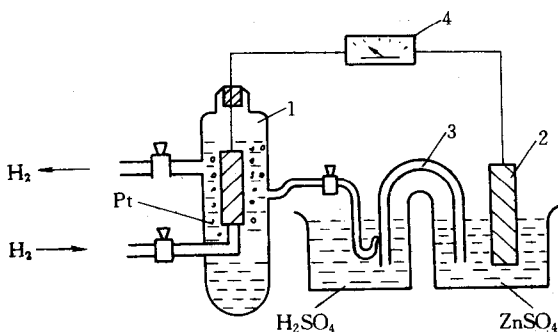


图 1-4 测量金属锌标准电极电位装置

1—标准氢电极; 2—锌电极; 3—盐桥 (由阴、阳离子移动速度大致相同的电解质溶液所组成的中间溶液, 起电解质平衡作用); 4—电位计

极与标准氢电极组成一个电池,由于 Zn 比 H_2 活泼,容易失去电子,所以 Zn 为负电极, H_2 为正极,用电位计测出两端的电位差(即此电池的电动势),即为 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极电位。

标准电极电位用符号 φ 来表示,常用电极的标准电极电位(25℃),见表 1-2。

表 1-2 常用电极的标准电极电位

电对氧化态/还原态	电极反应	φ/V	φ 温度系数/ $mV \cdot K^{-1}$
Na^+/Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.714	-0.75
H_2O/OH^-	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0.828	-0.80
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763	-0.10
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.4402	+0.052
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0.036	+0.05
$H^+/H_2 (Pt)$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	-0.000	+0.000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	-0.337	+0.01
O_2/OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+0.401	+0.44
ClO^-/Cl^-	$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+0.89	
Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.360	-1.260
O_2/H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	-0.05
ClO_3^-/Cl_2	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47	
$HClO/Cl_2$	$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	

使用标准电极电位表,应注意以下几点:①表中的电极反应是以氧化态 $n^+ \rightleftharpoons$ 还原形式来表示的,所以标准电极电位值和符号与电极反应的方向无关。例如,锌电极不管电极反应按 $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$,还是按 $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ 方式,其电对的标准电极电位值是一0.7628V,以 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.7628V$ 来表示;② φ 数值为负数时,其绝对数越大表示该电极的还原态失去电子的能力(即还原能力)越强,是强的还原剂;③ φ 数值为正值时,其绝对数越大,表示该电极的氧化态获得电子的能力越强,是强的氧化剂;④在标准电极中位表中的位置越前,表示相应的还原态的还原能力越强,相反其氧化态氧化能力越弱。

标准电极电位 φ 标志着物质得失电子能力的大小,定量地反映了物质氧化还原能力的强弱,运用 φ 可以判断氧化还原反应的方向、顺