

DIANJIETAO GONGXUE

[日] 日根文男 著

电解槽工学

化学工业出版社

81.3
143
C1

电 解 槽 工 学

〔日〕日根文男 著
安家驹 陈之川 译

2-1-5

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是根据日本(株)化学同人出版的日根文男著《電気化学反応操作と電解槽工学》1979年版译出。

全书分三篇,共十五章。第一篇为电化学反应理论:详细地论述了电化学热力学、电化学动力学及电解槽的电压平衡和能量平衡,并结合基本概念例举一些实例。第二篇为电化学工业概述:介绍水电解、盐酸电解、水银法和隔膜法食盐电解、熔盐电解、金属精炼、金属电析、电池等工业的现状、节能与环境保护。第三篇为电化学反应过程设计:全面地阐述了“电解槽工程学”的内容和电解槽的结构、电解槽制造材料及最优化设计,并对有效利用电化学反应过程特点的新工艺可能性进行了论述。

本书译出后,经包文濂、沈曼丽、陈延禧校阅。

本书可供从事电化学工作的科技人员阅读,也可供大专院校有关电化学专业师生参考。

電気化学反応操作と電解槽工学

日根文男 著

(株)化学同人,1979。

电解槽工学

安家驹 陈之川 译

责任编辑:王士君

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092 1/32印张11⁷/₈字数262千字印数1—4,800

1985年6月北京第1版1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3657定价1.85元

序

本书内容是作者多年研究所产生的硕果的记述，是一本有独到之处的书。可作为从事电化学工业者常用的电化科技参考书。

科学是解释自然现象，并为人类谋幸福的。它教人以真实，使人们了解事物的真谛。从science一词的语源conscience（真实）也可看出。

本书论述了电化学的基础理论及其思考方法，也是基于上述理由的。

研究某问题时，将其细分为一个一个小问题来解决，以此作为以后研究总的全过程的顺序。机械可以准确地进行简单的操作，将这种机械引入各种工艺中的结果，在现今的流水作业的过程中，可以成功地生产。这种方式的最高形式就是电子计算机，但是无论怎么说，操作人员的软件是主体。在本书中，从这种观点出发，不仅逐一说明了电化学工业的许多问题，同时从工学的各个角度分析了所有电化学工业都需要的电解槽。

本书还记载了目前所见到的欧洲的有关电化学工业的现状及产品。作者作为电化学专家，在国际上有许多交往，并对电化学领域的现状十分清楚。关于这方面我愿谈一下，作者仅仅是受工业专门学校的教育，他能与上述国际知名之士交往，并参加过电化学领域的专门会议的讨论，成为承担研

究工作的人，完全是他个人学习和努力的结果。在读者阅读本书时，希望能效仿作者的这种精神。就此止笔。

京都大学名誉教授，日本电池公司谈判代表 冈田辰三

1979年2月

作 者 序

有效而恰当地利用有限的资源与能源为社会服务，这是以化学工业为主的加工工业的基本任务，电化学工业也基于这一概念。在工业方面虽有恰当的规模，但是随着社会活动的发展而增大，各种机械设备也正向大型化发展。不言而喻，虽几经盛衰，但总的说来，今后这一趋势大概不会改变。所以，就大量消耗有限的资源及能源的加工工业而论，节省资源及节省能源就成为重要的课题，这是众所周知的。

在这样的世界环境中，电化学工业也不能例外。作为消耗总发电量十分之一的多耗能型工业的电化学工业来说，节省电力是其至高使命，现已成为电化学工业领域中许多科技工作者的研究课题。对电解槽进行工程学方面的解析、研究的要求日益迫切，其背景即在于此。

伴随电极表面的电荷移动而产生非均相接触反应的电化学过程，具有许多特点，有效地利用这些特点的电化学工业，正继续独特地向前发展。电化学反应过程的应用范围十分广泛，并具有普遍性。这意味着很容易适应日新月异、急剧发展的现今时代，值得工业经济方面的注意。根据这个理由，在原有电化学工业的基础上，为积极向适应新领域方面推进，有必要将电化学及其工艺技术系统化，于是，作为一门科学可以认为，将与电化学及电化学反应过程直接或间接有关的工程学方面的各项问题归纳起来，就是电解槽工程学。

电化学究其根源，还是属于物理化学领域，再者，电化学的单元过程及单元操作，其本身就具有可揉合在一起的特性。换言之，因为电化学已是成熟而系统的科学，所以将其恰当地应用于工程学领域，就成为我们的任务。为此，必须具体理解电化学的理论和方法。

如上所述，电化学工业已在加工工业中占有重要地位。同时与电化学有关的分支领域又十分广泛，为了俯瞰其全貌，以便据此来掌握电化学和电化学工业的现状并筹划未来。基于上述设想，将本书分为三部分，即电化学反应理论、电化学工业概述及电化学反应过程设计。

详细论述已形成科学体系的电化学困难尚多，但是为了便于理解电解槽工程学基础的一些最基本的概念，笔者尽可能例举了一些实例。

电化学工业的许多方面与其它工业技术相互促进或者竞争，并经反复盛衰多次。笔者在许多地方论述了有效利用电化学反应过程特点的新工艺的可能性。并且，当论述现在的电化学工业概况时，与此有关的一些领域的情况也进行了一些说明，以求借此能对电化学的特点及地位有更深入的理解。

所谓“电解槽工学”一词，是大约二十年前由笔者最早提出的，但是现在已是很通用的一般术语了。内容尚不完善，有待今后逐渐使其系统化，但是，编于本书后半部分的个人想法，如能起到抛砖引玉的作用，实为幸甚。

电化学工业，在此一百多年的历史中，有了许多成功和失败的经验，对此作出正确评价，虽有赖于未来的电化学科技工作者，但最近的三十年期间，可说是电化学及电化学工业的一个转折期，也是一个发展期。在此时期内，笔者恰有

机会研究了电化学及电解槽工学。多次向良师冈田辰三先生求教，此乃我莫大的荣幸。到今年为止，已整整三十年，仍不断求教，草成拙著，更是感慨不已。谨以本书祝愿八十余高龄、老当益壮的终日勤学之恩师健康长寿，并盼恩师有一天能听到系统化了的“电解槽工学”这一课程。

回顾三十年，谨向各位前辈及同事，以及后来者学生等人对我之鼓励及协助致以谢忱及敬意。在编辑本书时，承蒙国内外同行、各公司及出版单位提供许多宝贵资料。这些资料诸如图表及照片均注以各公司之名，希望能引起读者兴趣。最后，谨向致力于出版本书的诸化学同事，表示谢意。

日根文男

1978年10月30日

目 录

序

作者序

第一篇 电化学反应理论

第一章 电化学反应热力学	1
1.1 电动势和理论分解电压	1
1.1.1 实例1: 盐酸的生成与电解	2
1.1.2 实例2: 水的电解	4
1.2 平衡电位	8
1.2.1 实例1: 盐酸电解时的阳极反应和阴极反应	8
1.2.2 实例2: 氢电极反应和氧电极反应	14
1.2.3 实例3: 氯电极反应	18
1.2.4 实例4: 钠汞齐电极反应	21
1.2.5 实例5: 由汞化合物所构成的固相电极反应系统	23
1.2.6 实例6: 铁-水体系的波尔贝克斯(Pourbaix)图	25
参考文献	30
第二章 电化学反应动力学	31
2.1 电化学反应速度	31
2.2 化学反应过程迟缓的电极反应	33
2.2.1 实例1: 氢电极反应	33
2.2.2 实例2: 氧电极反应	39
2.2.3 实例3: 氯电极反应	41
2.2.4 实例4: 铁电极反应	44
2.3 传质过程迟缓的电极反应	46

2.3.1 实例1: 铜电极反应	46
2.3.2 实例2: 氧阴极反应	50
2.3.3 实例3: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电极反应	50
2.3.4 实例4: 钠汞齐电极反应	52
2.4 较复杂的电极反应的处理方法	54
2.4.1 化学反应过程和传质过程同样迟缓的情况	54
2.4.2 传质过程迟缓时的因次分析	59
参考文献	70
第三章 电解槽的电压平衡和能量平衡	72
3.1 电解质溶液的电导率	72
3.1.1 电导率、克分子电导率及当量电导率	72
3.1.2 实例1: KCl 水溶液的电导率	75
3.1.3 实例2: $\text{HCl}-\text{CuCl}_2$ 混合溶液的电导率	77
3.1.4 含有气泡的电解液的电导率	79
3.2 电流效率和能量效率	85
3.2.1 电流效率	85
3.2.2 能量效率	88
3.3 电压平衡	91
3.3.1 实例1: 食盐电解——水银法和隔膜法的比较	93
3.3.2 实例2: 铜的电解精炼及电解制取	97
3.3.3 实例3: 盐酸电解中氧电极的应用	99
参考文献	102

第二篇 电化学工业梗概

第四章 水电解工业	104
4.1 水电解槽	105
4.2 重水的制造	110
4.3 水电解的展望	116
参考文献	120

第五章 盐酸电解工业	122
5.1 盐酸电解的流程	122
5.2 盐酸电解槽	126
5.3 从盐酸回收氯	130
参考文献	135
第六章 水银法食盐电解工业	136
6.1 流程	138
6.2 电解槽（汞齐化槽）	140
6.3 解汞	151
6.4 杂质的影响及盐水精制的必要性	159
参考文献	161
第七章 隔膜法食盐电解工业	162
7.1 流程	162
7.2 隔膜法电解槽	164
7.3 离子交换膜电解	170
7.4 水银法与隔膜法的比较	179
参考文献	184
第八章 熔盐电解与电热化学	185
8.1 熔盐电解的背景	185
8.2 电解制铝	189
8.2.1 用拜耳法制氧化铝	189
8.2.2 用霍尔-赫罗尔特法制铝	191
8.2.3 高纯度铝的制造——电解精制	198
8.3 电解制镁	200
8.4 电解制钠	205
8.5 碳化钙的制造	209
参考文献	211
第九章 金属精炼及金属电析	213
9.1 铜的电解精炼	213

9.1.1 铜的电解精制	215
9.1.2 铜的电解制取	217
9.2 贱金属的电析	220
9.3 高纯度锌的电解制造	222
9.4 金属电析时晶体的成长过程和形态	224
参考文献	226
第十章 电池	228
10.1 勒克兰舍 (Leclanché) 电池	229
10.2 铅蓄电池	232
10.3 碱性蓄电池	236
10.4 燃料电池及其在化学反应操作中的应用	237
参考文献	240

第三篇 电化学反应操作设计

第十一章 电解槽工程学的意义	241
11.1 电化学及电化学技术	241
11.2 电化学反应操作的特点	245
参考文献	249
第十二章 电解槽的结构	250
12.1 电解槽的结构与形式	250
12.1.1 实例：食盐电解槽的结构	250
12.1.2 单极式电解槽与复极式电解槽	258
12.1.3 几种有意义的电解槽结构	262
12.2 隔膜	266
12.2.1 液体界面的电化学系统——溶液间的电动势	268
12.2.2 通过隔膜的传质	272
12.3 阳极材料	276
12.4 阴极材料	279
参考文献	281

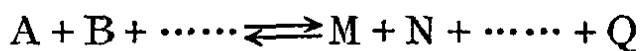
第十三章 电流分布与电位分布	285
13.1 一次电流分布	285
13.1.1 实例1: 槽侧壁对电解槽电流分布的影响	291
13.1.2 实例2: 槽后壁对电解槽电流分布的影响	295
13.1.3 实例3: 电解槽槽壁效应对电极顶端附近电场的 特殊影响	298
13.1.4 实例4: 并联电极	300
13.2 有电阻的电极	300
13.3 二次电流分布	303
参考文献	307
第十四章 电解槽的最优设计	308
14.1 电解槽的规模与最优电流密度	311
14.1.1 电解槽的规模与槽数	314
14.1.2 最优电流密度	318
14.1.3 备用设备的最优化	319
14.2 电化学工业中的能源节约	321
14.3 电子计算机的应用	328
参考文献	330
第十五章 电化学反应操作的可能性	331
15.1 两、三个有意义的反应操作	331
15.1.1 实例1: 氯酸盐的电解制造	331
15.1.2 有机化合物的电解制造	339
15.1.3 实例2: 己二腈的电解制造	343
15.2 电化学工业中的安全问题及环境保护	347
15.2.1 电解厂的安全问题	347
15.2.2 实例: 食盐电解工业的环境保护措施	350
15.3 电化学反应操作的可能性 (结束语)	363
参考文献	365

第一篇 电化学反应理论

第一章 电化学反应热力学

1.1 电动势和理论分解电压

根据反应动力学的理论，化学反应：



将从正逆两个方向以各自的速度 $\vec{v}$ 和 $\overset{\leftarrow}{v}$ 进行，其差：

$$v = \vec{v} - \overset{\leftarrow}{v}$$

就是从表观所能测到的总速度。若 $\vec{v} > \overset{\leftarrow}{v}$ ，则反应将优先地向右（设此为正方向）进行。式中Q为组分M等的生成热。

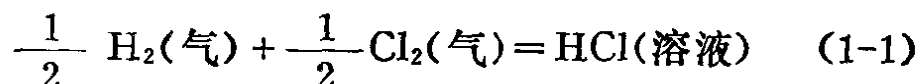
现在，如果 $\vec{v} = \overset{\leftarrow}{v}$ ，由上式可知，总速度 $v = 0$ ，反应对正逆任一个方向都不进行，看来也许处于静止状态。但这终归是表观的情况，实际上是正逆两个方向等速进行反应的结果，使系统处于相互均衡状态，这一状态称为平衡状态，是热力学的研究对象。化学反应之所以能进行，是偏离其平衡状态的结果。因而，了解作为基准的平衡状态这一重要课题，应作为处理有关化学反应的前提。

上述观点对于电化学反应来说也同样是适用的。只不过在电化学的场合下，必定伴随有电荷的迁移。换言之，随着化学反应产生的能量变化，可用电能平衡的方法来处理。对

此将用两、三个实例加以说明。

1.1.1 实例1: 盐酸的生成与电解

用食盐水电解生成的氯气和氢气, 如果在非渗透性石墨制的合成塔中进行反应, 则伴随放出大量热的同时, 生成氯化氢气体。将该气体导入吸收塔, 用水吸收而制成盐酸。即:



上式为放热反应。如表1-1所示, 其放热量是很大的。

现应用适当的方法, 使反应 (1-1) 在等温等压下可逆地向右进行。若将生成的能量全部变为电能加以回收, 则根据热力学, 其能量关系可用下式表示。

$$-\Delta G = nFE_f \quad (1-2)$$

式中 E_f ——电动势。对这一反应过程来说, 这种电动势是用 H_2 及 Cl_2 作为电极活性物质 (电极反应的有关物质) 而构成的电池的电动势;

F ——法拉第 (Faraday) 常数;

n ——反应中相应的电荷迁移数。

由于 ΔG 及 E_f 的单位分别为千卡/克分子及伏, 而 n 为无因次, 故:

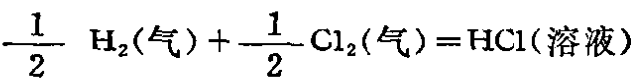
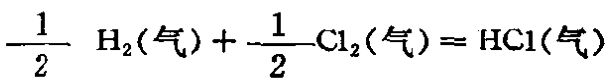
$$F = 23.06 \text{ 千卡/伏} \cdot \text{克当量} \quad (1-3)$$

根据表1-1中的 ΔG° 值以及式 (1-2), 在电化学中反应 (1-1) 向右进行时的电动势为:

$$E_f^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{31.350}{1 \times 23.06} = 1.359 \text{ 伏}$$

因许多化学反应中相应的自由能变化的数据, 在化学手册等书中均有记载, 故用有关的 ΔG° 数据便可计算出 E_f 。如

表 1-1 氯化氢的生成能(25℃)



设各反应组分的活度均为 1

(a)	气 体	水 溶 液
ΔH° , 千卡/克分子	-22.063	-40.023
ΔG° , 千卡/克分子	-22.769	-31.350
ΔS° , 千卡/克分子·度	44.617	13.2

(b)	ΔH° 千卡/克分子	ΔS° 卡/克分子·度
H ₂ (气)	0	31.211
Cl ₂ (气)	0	53.286
HCl (溶液)	-40.023	13.2

对于反应 (1-1), 如用表1-1(b)的值计算 ΔG° 时, 则有:

ΔS° , 卡/克分子·度		
H ₂ (气)	$31.211 \times \frac{1}{2}$	-15.606
Cl ₂ (气)	$53.286 \times \frac{1}{2}$	-26.643
HCl (溶液)	13.2×1	+13.1
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{气}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{气}) = \text{HCl}(\text{溶液})$		-29.149

果未知 ΔG 时, 则可用热力学中学过的公式进行计算:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1-4}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -40.023 - 298(-29.149) \times 10^{-3} \\ &= -31.337 \text{千卡/克分子} \end{aligned}$$

根据热力学的概念, 化学反应逆向进行时自由能的变

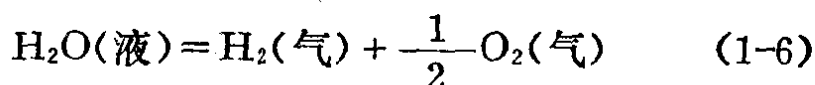
化，其绝对值与正向进行时相等，但符号相反。所以，为了从盐酸得到氢气和氯气，所需的最低限度热能（焓变 ΔH° ）为 40.023 千卡/克分子。用电解方法进行上述反应时，必须供给的电能相当于 FE_t 千卡/克分子（此时 $n=1$ ）。由于 F 是一常数，故加在电极间的电压应为 1.359 伏。反应 (1-1) 正向进行时对外的最大功为 nFE_t ，所以为了进行逆反应，应从外界接受的能量最低限度为 nFE_d ，两者数值相等但符号相反。即：

$$E_d = -E_t \quad (1-5)$$

将这样定义的 E_d 称为理论分解电压。

1.1.2 实例2：水的电解

将 20% NaOH 水溶液，用诸如镍那样耐蚀的金属作为电极进行电解，则在阳极生成氧，而在阴极产生氢。即，水电解的总反应为



在上述反应中，如果改变 NaOH 浓度及操作温度，则反应中有关的化学组分（ H_2O ， H_2 及 O_2 ）的活度也随之变化，其结果是 ΔG 及 E_d 发生变化。在上述关于盐酸电解的说明中，所用的热力学数据，是每个化学组分的活度均为 1 的情况，也就是标准自由能的变化。这类标准状态数据，如表 1-1 所示，通常以 ΔH° 及 ΔG° 那样，用角码 $^\circ$ 表示之。

在给定条件下，理论分解电压 E_d 可用下式计算：

$$E_d = E_d^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(p_{H_2})(p_{O_2})^{1/2}}{a_{H_2O}} \right] \quad (1-7)$$

式中 E_d ——理论分解电压（伏）；

E_d° ——标准理论分解电压（伏）；