



电化学工程基础

何卓立 编著

天津科学技术出版社

电化学工程基础

何卓立 编著

天津科学技术出版社

津新登字(90)003号

电化学工程基础

何卓立 编著

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

浙江省萧山印刷厂

新华书店天津发行所发行

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 6.375 字数 136 000

1993年4月第1版

1993年4月第1次印刷

印数:1-4.000

ISBN 7-5308-1289-0/O·61 定价 5.50 元

前 言

电化学在科学研究、技术开发中正起着重要作用。有机电合成领域的重大发展,环境保护要求的日益提高(例如从废水中除去重金属离子),以及为缓解原材料日趋减少的矛盾和对低品位矿的电化学处理等,都促进了高度专业化电化学技术及电化学工程技术常规方法的发展。此外,为节约能源,必须对一些老式工业电化学过程的能量消耗及操作过程进行优化、革新。基于以上种种原因,产生了撰写此书的兴趣。

本书的目的在于使读者熟悉、理解电化学过程所必需的基本知识,从而能设计、操作实验室规模及放大规模的实验,以提出发展、改进电化学工艺的措施。其中最重要的是有效地设计及正确地解释现代实验。本书总的目标是从化学工程中吸取有关工艺过程及反应工程知识,并将其应用于电化学及有关专业领域。

本书的内容是通过专业内容介绍、实验辅助说明的形式来加以编排的,书末设有习题以便读者巩固所学的知识。本书特别强调电化学

理论和方法在实际中的应用。

在实验章节中,重点放在实验部分,其中一些实验说明原理,另一些模拟实际反应过程,由此可研究工业过程控制或获得重要技术数据。至于实验原理,可参见所引用的电化学工程原理的理论专题著作。

浙江工学院化工系杨祖望教授对本书予以大力支持,在此表示衷心感谢。

本书主要是为新电化学工程工作者编写的,书中较详细地介绍了他们希望了解的有关基本知识,但也适用于化学及化学工程专业的学生。鉴于业务水平及编写水平所限,错误及不妥之处,祈望指正。

何卓立

1992年5月

导 论

电化学工程问题包含科学背景、科学规律、科学原理以及基础的电化学技术。电化学过程用于生产各种有机、无机化学制品及多种金属，并对环境保护产生日益重要的影响，例如在电化学废水净化领域中。电化学技术的另一个重要方面是能量转化及贮存。在满足来自能源节约、低品级原料利用及环境保护的迫切需要方面，以电化学为基础的工业过程将起着重要的作用。

电化学工程是一门集化学及工程于一身的交叉学科。为了处理工艺过程、反应工程、设备工程及过程控制，一些如热力学、动力学的化学原理知识必须与工程方面的质量传递、热量传递、电荷传递等知识相结合。

本书中的分类基本上与这些原理相对应。按这种方式，首先接触到物理化学原理，重点将放在反应工程及工艺过程。

目 录

导论

第一章 基础电化学测量方法	1
§ 1.1 稳态技术	1
1.1.1 恒电流极化曲线	3
1.1.2 恒电位极化曲线	4
§ 1.2 非稳态技术	5
1.2.1 动态电位极化曲线	6
1.2.2 循环伏安法与线性电位扫描法	6
1.2.3 初始极化曲线	8
1.2.4 计时电位分析法	9
1.2.5 计时电流分析法	10
1.2.6 方波脉冲法	10
§ 1.3 电阻电位降的消除	11
1.3.1 恒电流方法	12
1.3.2 恒电位方法	12
§ 1.4 实 验	13
1.4.1 稳态极化曲线	13
1.4.2 IR 降	14
1.4.3 循环伏安法	15
1.4.4 计时电位测量	16
参考文献	

第二章 电化学质量传递过程	19
§ 2.1 引言	19
§ 2.2 旋转圆盘电极的传质	25
§ 2.3 大量溶液及流通管道中平板电极的传质	31
2.3.1 在自然层流中的平板传质	32
2.3.2 层流管道流动中的平板传质	33
2.3.3 湍流管道流动中的平板传质	33
§ 2.4 三维电极的传质	34
§ 2.5 实验	36
2.5.1 旋转圆盘电极的传质	36
2.5.2 流通管道中平板电极的传质	38
参考文献	
第三章 电化学电荷传递过程	43
§ 3.1 电流分布	44
3.1.1 一级电流分布	45
3.1.2 二级电流分布	49
3.1.3 三级电流分布	51
§ 3.2 相似理论	53
§ 3.3 实验	56
3.3.1 平行平板电极的电流密度分布 ——Wagner 数	56
参考文献	
第四章 电化学热量传递过程	62
§ 4.1 传导传热	64

§ 4.2	对流传热	65
§ 4.3	辐射传热、电解热平衡	67
4.3.1	辐射传热	67
4.3.2	电解热平衡	67
§ 4.4	实验	70
4.4.1	隔膜水电解槽的热平衡	70
	参考文献	
第五章	电化学热力学及电极过程动力学	76
§ 5.1	电化学热力学	77
§ 5.2	电极过程动力学	82
5.2.1	电荷传递控制	84
5.2.2	传质或前置反应的速率控制	88
§ 5.3	实验	92
5.3.1	传质控制的电极反应的极化曲线	92
5.3.2	活化控制的电极反应的极化曲线: 电极材料的影响	93
5.3.3	活化控制的电极反应的极化曲线: 温度对水电解的影响	94
	参考文献	
第六章	电化学反应器动力学	99
§ 6.1	引言	99
§ 6.2	电化学间歇式反应器	102
§ 6.3	填充床及流化床电极槽单元	105
§ 6.4	多块平行板槽单元	111
§ 6.5	实验	113

6.5.1	电化学间歇式反应器	113
6.5.2	具有填充床及流化床电极的电解槽	115
6.5.3	单极及双极电解槽	117
	参考文献	
第七章	电化学槽中的分隔系统	120
§ 7.1	机械分隔板(隔膜)	121
7.1.1	有效扩散	122
7.1.2	离子迁移	122
7.1.3	孔中的层流流动	123
7.1.4	电导率	125
§ 7.2	离子交换膜	126
§ 7.3	实 验	131
7.3.1	分隔槽中的槽电压分布分析	131
	参考文献	
第八章	实验优化及阶乘设计	136
§ 8.1	电化学反应的最佳温度优化	138
§ 8.2	实验的阶乘设计	141
§ 8.3	实 验	144
8.3.1	电化学反应的最佳操作温度计算	144
8.3.2	研究 Cr^{3+} 氧化的电流效率的阶乘设计	146
	参考文献	
第九章	材料的腐蚀	149
§ 9.1	电解工厂及车间中的腐蚀类型	149
9.1.1	杂散电流腐蚀	150

9.1.2	电极材料的阳极损坏	150
9.1.3	电极材料的阴极损坏	150
9.1.4	断流条件下的腐蚀	151
9.1.5	对槽结构材料及车间配件的腐蚀损害	151
§ 9.2	腐蚀防护的原理	153
9.2.1	材料方面的控制方法	153
9.2.2	介质方面的控制方法	154
9.2.3	相界面中采用的方法	154
§ 9.3	实验	156
9.3.1	阳极腐蚀保护	156
	参考文献	

第十章	工业生产的实验模拟	160
§ 10.1	氯碱电解	160
10.1.1	水银槽过程的演示	160
10.1.2	膜电解的演示	165
§ 10.2	甲醇空气燃料电池	168
10.2.1	燃料电池	168
10.2.2	甲醇空气燃料电池的演示	169
§ 10.3	有机电合成	171
10.3.1	有机电合成	171
10.3.2	邻苯二甲酸至二氢邻苯二甲酸(DHPA)的 电化学氢化演示	172
§ 10.4	填充床槽的废液处理	174
10.4.1	填充床槽的废液	174
10.4.2	填充床槽的金属处理	175
	参考文献	

附录	180
A.1 电化学及电化学工程术语的定义	180
A.2 习题	185
A.3 符号表	189

第一章 基础电化学测量方法

工业电化学的主要目标是用最小的能耗获得单位时间、单位槽体积中最高的产率。

为了达到这个目标,必须对体系进行优化,即对各操作参数(如电流效率、反应速率、转换系数等)进行优化组合。这些操作参数的变化规律可借助电化学测试手段,通过研究电极反应及有关的均相反应来获得。其中,最为重要的是解释反应机理及定量表达电化学速率方程。例如:

$$i = f(\eta, c, T) \quad (1.1)$$

该式表明:电流密度 i 是过电位 η 、电极反应粒子浓度 c 及反应温度 T 的函数(反应速度与电流密度关系参见第五章),任何一个自变量的变化都将引起因变量的变化。

使用不同的电化学测试技术,可给出不同方面的信息或互补的信息。由于电化学测试手段很多,难以一一罗列,下面就最重要的几种方法加以简单描述,有关的理论知识参见引用文献。

§ 1.1 稳态技术

电化学反应中任一变量(如电流密度、电位、浓度、扩散层厚度等)的任何自发的变化,都将引起其它变量随时间的变化,但经过一定时间 t 后,达到了状态 Z 。在实验精度范围内,

该状态与经过无限长时间后达到的稳定状态相差无几,可认为达到了稳态,即:

$$Z(\text{var.})_{t=t_1} \doteq Z(\text{var.})_{t=\infty} \quad (1.2)$$

稳态电化学测试技术用于研究稳态时各变量间的函数关系。稳态电流密度电位曲线(即极化曲线)能提供有关工作电位、电流密度、电流效率等有价值的信息。例如:在合金的电沉积中,当几个反应同时进行;在有机化合物的氧化过程中,当需要消除降低电流效率的副反应时,工作电位的正确选择就显得很重要。稳态电流密度电位曲线还能提供总体反应的动力学信息,例如,测定电荷传递系数(对称因子与电荷转移价的乘积)、交换电流密度、极限电流密度等。然而,稳态技术只能提供有关速率控制步骤的基元反应的机理信息(参见第五章)。

电化学测量中使用最典型的装置是图 1.1 所示的三电极体系。其主要组成是工作电极、对电极、参比电极及电解质。

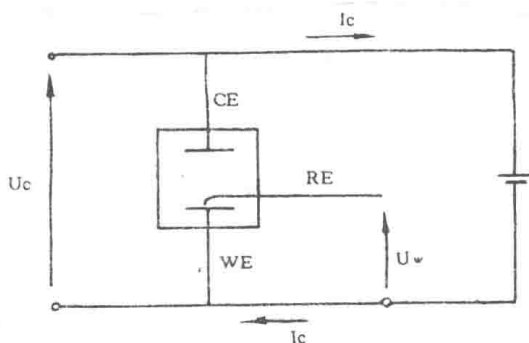


图 1.1 三电极体系电路

槽电流 I_c 在工作电极及对电极间流动,产生槽电压 U_c ,工作电极电位相对于参考点,测得为 U_w 。

所有电极电位均相对于标准氢电极(SHE)而言,此电极电位按规定在任何温度下均为零。一般,参比电极使用饱和甘汞电极(SCE),其它参比电极列于表 1.1。

任何电极的电位 E_{SHE} 可以从所测电位 U_w 及参比电位 U_R 得到:

$$E_{\text{SHE}} = U_w - U_R \quad (1.3)$$

表 1.1 各种参比电极的应用范围及电势

电极体系	电解质	参比电极电势 mV (25°C时相对 SHE)	温度范围 (°C)	温度系数 mV/°C	应用范围
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	KCl(Sat.)	+242	0~70	0.65	一般
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄ (Sat.)	+710	0~70	—	硫酸盐介质
Hg/HgO/OH ⁻	NaOH 1 M	+140	—	—	碱性介质
Ag/AgCl/Cl ⁻	KCl 3M	+207	-10~+80	1.00	一般
Ag/AgCl/Cl ⁻	KCl 3M	+207	0~130	1.00	热介质
HgTi/TiCl	KCl 3.5M	-507	0~150	0.1	热介质

1.1.1 恒电流极化曲线

在恒电流测量方法中,一恒电流经过电解池,测得相对于参比电极的工作电极电位:

$$E = f(i)_{t=t_s} \quad (1.4)$$

图 1.2 是该方法的示意图,较易于建立。与电解池相串联的是一个电阻值比本身电解池电阻大得多的电阻器,这样,电解槽中阻值的波动对电流没有直接影响。

在测量电位时,流经测量回路的电流必须尽可能小。采用

高阻抗电子伏特计,高阻值信号放大器或补偿方法,可达到要求。

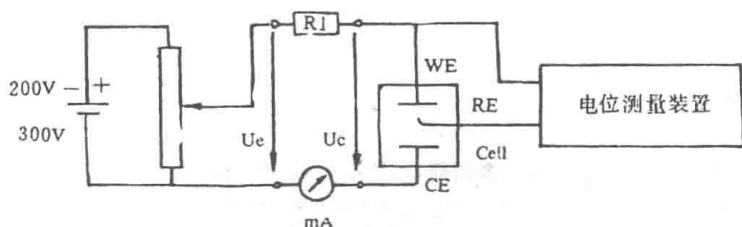


图 1.2 简单恒电流电路

1.1.2 恒电位极化曲线

恒电位测量是通过电子恒电位仪,在工作电极与参比电极间叠加一恒定电位。流过电流可以由下式测得:

$$i = f(E)_{t=t_0} \quad (1.5)$$

图 1.3 显示了恒电位测量的原理。槽电流经过控制电路时,预置电位 U_s 与工作、参比间电位 U_w 的差别总是微小的。

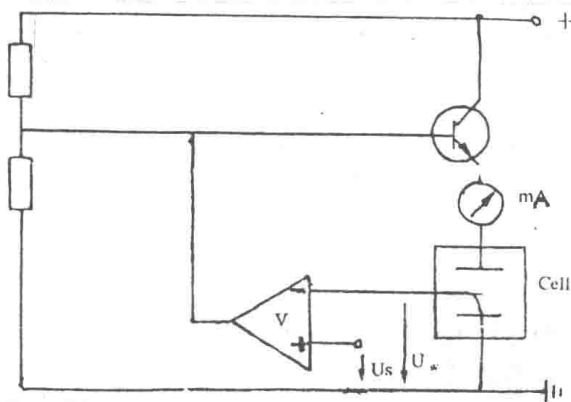


图 1.3 恒电位仪线路图

借助恒电位仪还可进行恒电流操作。将与电化学电解池相串联的电阻上的电位降作为参比电压，由恒电位仪控制，使之与预置电位相等，因为电阻是零值，因此产生了恒电流，该方法原理由图 1.4 所示。

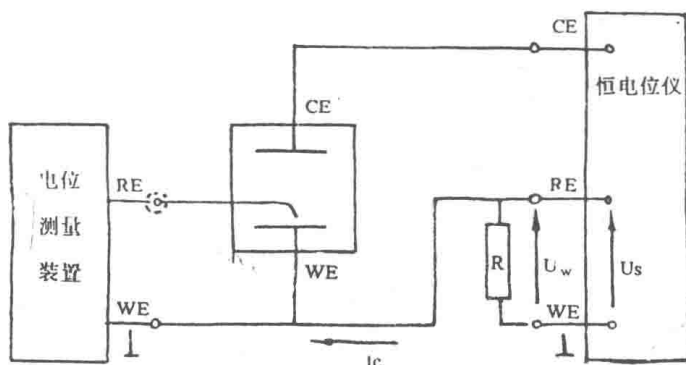


图 1.4 恒电位仪的恒电流操作

§ 1.2 非稳态技术

在稳态技术中，最慢步骤是速率控制步骤，所测结果与速率控制步骤有关。为了研究更快的反应步骤，必须研究体系的时间关系，因此需要使用非稳态技术，即

$$Z(\text{var.}) = f(t) \quad (1.6)$$

借助暂态技术了解反应机理对工业反应控制非常重要。例如，在出现复杂的反应系列的场合，在使用具有催化剂中毒危险的昂贵催化剂电极的场合或在电极表面膜形成的场合等。在有机电合成中，为了选择合适的电极材料，避免出现复