

Alfred Schmidt

Angewandte Elektrochemie

Grundlagen der
elektrolytischen
Produktionsverfahren

A

Invent.-Nr. 4664

Bibliothek
d. Fachbereichs & der
Technischen Hochschule
Darmstadt

S 16.1


verlag
chemie
Weinheim · New York

1976

Inhalt

| | |
|---|----|
| Einleitung | 1 |
| 1. Theoretische Grundvorstellungen und Grundbegriffe elektrochemischer Vorgänge. | 3 |
| 1.1. Aufbau der Materie | 3 |
| 1.1.1. Atome | 3 |
| 1.1.2. Ionen, Ionenbindung (Elektrovalenz) | 4 |
| 1.1.3. Atombindung (Kovalenz) | 5 |
| 1.1.4. Metallische Bindung | 6 |
| 1.2. Stromleitung | 6 |
| 1.2.1. Metallische Leiter | 6 |
| 1.2.2. Halbleiter und Nichtleiter | 7 |
| 1.2.3. Ionenleiter | 8 |
| 1.2.3.1. Elektrolytlösungen | 9 |
| 1.2.3.1.1. Dissoziation | 9 |
| 1.2.3.1.2. Leitfähigkeit | 11 |
| 1.2.3.1.3. Wanderungsgeschwindigkeit, Beweglichkeit | 12 |
| 1.2.3.1.4. Überführungszahl | 14 |
| 1.2.3.2. Gesetz von Faraday | 16 |
| 1.2.3.3. Feste Elektrolyte | 16 |
| 1.2.3.4. Elektrolytschmelzen | 17 |
| 1.2.4. Gesetze der Stromleitung | 18 |
| 1.2.4.1. Ohmsches Gesetz | 18 |
| 1.2.4.2. Gesetze der Stromverteilung | 18 |
| 1.2.4.3. Elektrische Maßeinheiten | 19 |
| 1.3. Elektrodenvorgänge | 20 |
| 1.3.1. Elektroden | 21 |
| 1.3.1.1. Metallionen-Elektroden | 21 |
| 1.3.1.2. Redox-Elektroden | 25 |
| 1.3.2. Elektrochemische Zellen | 26 |
| 1.3.3. Standardpotential, Spannungsreihe | 31 |
| 1.3.3.1. Metallionen-Potentiale | 33 |
| 1.3.3.2. Redoxpotentiale | 34 |
| 1.3.4. Überspannung | 36 |
| 1.3.4.1. Überspannung und Polarisierung | 36 |
| 1.3.4.2. Elektrokatalyse | 39 |
| 1.3.5. Widerstandspolarisation | 41 |
| 1.3.6. Passivität | 41 |
| 1.3.7. Depolarisation | 42 |
| 1.3.8. Zersetzungsspannung, Abscheidungspotential | 43 |
| 1.3.9. Strombelastung von Elektrolysezellen | 46 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.3.9.1. | Zellreaktionen | 46 |
| 1.3.9.2. | Zellspannung | 47 |
| 1.3.9.3. | Stromverteilung | 49 |
| 1.3.9.4. | Stoff- und Ladungstransport | 51 |
| 1.3.9.4.1. | Diffusion und Ionenwanderung | 52 |
| 1.3.9.4.2. | Konvektion | 53 |
| 1.3.9.4.3. | Grenzstromdichte | 54 |
| 1.3.9.5. | Stromausbeute, Energieausbeute, Raum-Zeitausbeute | 55 |
| | Literatur | 56 |
| 2. | Grundlagen industrieller Elektrolyseverfahren | 59 |
| 2.1. | Elektrolysezelle | 59 |
| 2.1.1. | Zellentrog | 60 |
| 2.1.1.1. | Form und Aufbau der Zelle | 60 |
| 2.1.1.2. | Nebenapparaturen | 60 |
| 2.1.1.3. | Anoden- und Kathodenraum | 60 |
| 2.1.1.4. | Diaphragmen | 62 |
| 2.1.2. | Elektroden | 64 |
| 2.1.2.1. | Funktionen der Elektroden | 64 |
| 2.1.2.2. | Elektrodenmaterialien | 64 |
| 2.1.2.2.1. | Unedle Metalle | 65 |
| 2.1.2.2.2. | Nichtmetalle | 65 |
| 2.1.2.2.3. | Platinmetalle | 67 |
| 2.1.2.3. | Elektrodenformen | 70 |
| 2.1.2.3.1. | Feste Elektroden | 71 |
| 2.1.2.3.2. | Rotierende Elektroden | 72 |
| 2.1.2.3.3. | Kontinuierliche Elektroden | 73 |
| 2.1.2.3.4. | Poröse Elektroden | 74 |
| 2.1.2.3.5. | Fließbett-Elektroden | 75 |
| 2.1.2.3.6. | Festbett-Elektroden | 80 |
| 2.1.2.3.7. | Flüssige Elektroden | 82 |
| 2.1.3. | Elektrolyte | 82 |
| 2.1.4. | Zellenschaltungen | 83 |
| 2.1.4.1. | Monopolare Zellen | 83 |
| 2.1.4.2. | Bipolare Zellen | 83 |
| 2.1.4.3. | Schaltung von Einzelzellen | 85 |
| 2.1.5. | Gleichstrom-Leitungen | 88 |
| 2.1.5.1. | Stromzuführung zu den Zellen | 88 |
| 2.1.5.2. | Stromverteilung zu den Elektroden | 91 |
| 2.1.6. | Aufstellen der Zellen | 97 |
| 2.2. | Gleichstromversorgung | 99 |
| 2.2.1. | Halbleiter-Gleichrichter | 100 |
| 2.2.1.1. | Kupferoxidul- und Selen-Gleichrichter | 100 |
| 2.2.1.2. | Germanium- und Silicium-Gleichrichter | 100 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.2.2. | Gleichrichter-Anlagen | 103 |
| 2.2.2.1. | Aufbau der Anlage | 103 |
| 2.2.2.2. | Wirkungsgrad | 104 |
| 2.2.2.3. | Strommessungen | 105 |
| 2.3. | Wirtschaftliche Grundlagen | 106 |
| 2.3.1. | Spezifischer Verbrauch elektrischer Energie | 107 |
| 2.3.2. | Investitionskosten | 110 |
| 2.3.3. | Optimierung von Elektrolyseanlagen | 112 |
| 2.3.4. | Nachteile und Vorteile elektrochemischer Verfahren | 115 |
| 2.3.5. | Energie- und Herstellungskosten | 117 |
| 2.3.6. | Strompreis | 119 |
| | Literatur | 120 |
| 3. | Technische Produktionsverfahren | 123 |
| 3.1. | Wasserstoff/Sauerstoff | 123 |
| 3.1.1. | Elektrolyt | 123 |
| 3.1.2. | Elektroden | 123 |
| 3.1.3. | Elektrolysezellen | 124 |
| 3.1.4. | Druckelektrolyse | 127 |
| 3.1.5. | Zellspannung | 127 |
| 3.1.6. | Wirtschaftliches | 128 |
| 3.2. | Chlor | 129 |
| 3.2.1. | Chloralkali-Elektrolyse | 129 |
| 3.2.1.1. | Theoretische Grundlagen | 129 |
| 3.2.1.2. | Verfahrenstechnik | 130 |
| 3.2.1.3. | Werkstoffe | 131 |
| 3.2.1.3.1. | Zellen und Rohrleitungen | 131 |
| 3.2.1.3.2. | Elektroden | 131 |
| 3.2.1.4. | Elektrolyt | 132 |
| 3.2.1.5. | Elektrolysezellen | 132 |
| 3.2.1.5.1. | Schichtungszellen | 132 |
| 3.2.1.5.2. | Diaphragmazellen | 134 |
| 3.2.1.5.3. | Amalgamzellen | 140 |
| 3.2.1.5.4. | Vergleich von Diaphragma- mit Amalgamzellen | 160 |
| 3.2.1.6. | Zellspannung | 162 |
| 3.2.1.7. | Elektrolyseprodukte | 164 |
| 3.2.1.7.1. | Chlor | 164 |
| 3.2.1.7.2. | Wasserstoff | 164 |
| 3.2.1.7.3. | Natronlauge | 165 |
| 3.2.1.8. | Wirtschaftliches | 166 |
| 3.2.2. | Salzsäure-Elektrolyse | 167 |
| 3.2.2.1. | Verfahrensgrundlagen | 167 |
| 3.2.2.2. | Elektrolysezellen | 168 |
| 3.2.2.3. | Zellspannung | 169 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.3. | Chlorsauerstoff-Verbindungen | 170 |
| 3.3.1. | Verfahrensgrundlagen | 170 |
| 3.3.2. | Hypochlorit, Bleichlauge | 171 |
| 3.3.2.1. | Elektrolysezellen | 171 |
| 3.3.2.2. | Wirtschaftliches | 172 |
| 3.3.3. | Chlorat | 173 |
| 3.3.3.1. | Elektroden | 173 |
| 3.3.3.2. | Elektrolysezellen | 174 |
| 3.3.3.3. | Wirtschaftliches | 176 |
| 3.3.4. | Perchlorat | 176 |
| 3.3.4.1. | Elektroden | 176 |
| 3.3.4.2. | Elektrolysezellen | 178 |
| 3.4. | Peroxo- und Sauerstoff-Komplexverbindungen | 178 |
| 3.4.1. | Wasserstoffperoxid, Peroxosalze | 178 |
| 3.4.1.1. | Verfahrensgrundlagen | 179 |
| 3.4.1.2. | Weissensteiner-Verfahren | 180 |
| 3.4.1.3. | Münchener Verfahren | 182 |
| 3.4.1.4. | Riedel-Löwenstein-Verfahren | 182 |
| 3.4.1.5. | Perborat | 182 |
| 3.4.2. | Permanganat | 183 |
| 3.4.2.1. | Verfahrensgrundlagen | 183 |
| 3.4.2.2. | Elektrolysezellen | 184 |
| 3.4.3. | Braunstein | 187 |
| 3.4.3.1. | Verfahrensgrundlagen | 187 |
| 3.4.3.2. | Elektrolysezellen | 188 |
| 3.4.4. | Chromsäure | 188 |
| 3.4.4.1. | Verfahrensgrundlagen | 188 |
| 3.4.4.2. | Elektrolysezellen | 189 |
| 3.5. | Fluor | 189 |
| 3.5.1. | Verfahrensgrundlagen | 190 |
| 3.5.2. | Elektrolysezellen | 190 |
| 3.6. | Metalle | 192 |
| 3.6.1. | Wäßrige Elektrolyse | 192 |
| 3.6.1.1. | Allgemeines zur wäßrigen Elektrolyse | 192 |
| 3.6.1.2. | Kupfer | 194 |
| 3.6.1.2.1. | Verfahrensgrundlagen | 194 |
| 3.6.1.2.2. | Elektrolyt | 195 |
| 3.6.1.2.3. | Elektroden | 195 |
| 3.6.1.2.4. | Elektrolysezellen | 196 |
| 3.6.1.2.5. | Zellspannung | 200 |
| 3.6.1.2.6. | Stromdichte | 201 |
| 3.6.1.2.7. | Metallgewinnung | 202 |

| | |
|--|-----|
| 3.6.1.3. Nickel | 204 |
| 3.6.1.3.1. Verfahrensgrundlagen | 205 |
| 3.6.1.3.2. Elektrolysezellen | 207 |
| 3.6.1.3.3. Metallgewinnung | 208 |
| 3.6.1.4. Kobalt | 208 |
| 3.6.1.5. Zink | 209 |
| 3.6.1.5.1. Verfahrensgrundlagen | 209 |
| 3.6.1.5.2. Elektrolyt | 210 |
| 3.6.1.5.3. Elektroden | 211 |
| 3.6.1.5.4. Elektrolysezellen | 212 |
| 3.6.1.6. Cadmium | 214 |
| 3.6.1.6.1. Verfahrensgrundlagen | 214 |
| 3.6.1.6.2. Elektrolysezellen | 215 |
| 3.6.1.7. Blei | 215 |
| 3.6.1.7.1. Verfahrensgrundlagen | 216 |
| 3.6.1.7.2. Elektrolysezellen | 216 |
| 3.6.1.8. Zinn | 217 |
| 3.6.1.8.1. Verfahrensgrundlagen | 218 |
| 3.6.1.8.2. Elektrolysezellen | 218 |
| 3.6.2. Schmelzfluß-Elektrolyse | 219 |
| 3.6.2.1. Allgemeines zur Schmelzfluß-Elektrolyse | 219 |
| 3.6.2.2. Aluminium | 222 |
| 3.6.2.2.1. Verfahrensgrundlagen | 223 |
| 3.6.2.2.2. Elektrolyt | 223 |
| 3.6.2.2.3. Elektrolysezellen | 225 |
| 3.6.2.2.4. Zellspannung und Stromausbeute | 228 |
| 3.6.2.2.5. Raffination | 229 |
| 3.6.2.2.6. Elektrolyse von Aluminiumchlorid | 231 |
| 3.6.2.3. Magnesium | 232 |
| 3.6.2.3.1. Verfahrensgrundlagen | 232 |
| 3.6.2.3.2. Elektrolysezellen | 235 |
| 3.6.2.4. Natrium | 239 |
| 3.6.2.4.1. Verfahrensgrundlagen | 239 |
| 3.6.2.4.2. Elektrolysezellen | 240 |
| 3.6.2.5. Lithium | 242 |
| 3.6.2.6. Cer-Mischmetall | 243 |
| 3.6.2.7. Niob und Tantal | 244 |
| 3.6.2.8. Andere Metalle | 246 |
| 3.6.2.8.1. Titan, Zirkon, Beryllium | 246 |
| 3.6.2.8.2. Uran, Plutonium, Thorium | 247 |
| 3.7. Organische Verbindungen | 247 |
| 3.7.1. Verfahrenstechnik | 248 |
| 3.7.1.1. Einteilung der Verfahren | 248 |
| 3.7.1.2. Reaktionssysteme | 248 |
| 3.7.2. Oxidationen | 250 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.7.2.1. | Direkte Verfahren | 250 |
| 3.7.2.2. | Indirekte Verfahren | 251 |
| 3.7.3. | Hydrierungen | 252 |
| 3.7.3.1. | Direkte Verfahren | 252 |
| 3.7.3.2. | Indirekte Verfahren | 254 |
| 3.7.4. | Dimerisierungen | 255 |
| 3.7.4.1. | Anodische Verfahren | 255 |
| 3.7.4.2. | Kathodische Verfahren | 256 |
| 3.7.4.3. | Indirekte Verfahren | 258 |
| 3.7.5. | Cyclisierungen | 258 |
| 3.7.6. | Halogenierungen | 259 |
| 3.7.6.1. | Chlorierungen | 259 |
| 3.7.6.2. | Fluorierungen | 261 |
| 3.7.6.3. | Bromierungen | 262 |
| 3.7.7. | Metallorganische Verbindungen | 263 |
| 3.7.7.1. | Kathodische Verfahren | 263 |
| 3.7.7.2. | Anodische Verfahren | 263 |
| 3.7.7.3. | Metall-Abscheidung aus metallorganischen Elektrolyten | 266 |
| 3.8. | Elektrochemische Reinigung von Wasser und Abwasser | 267 |
| 3.8.1. | Direkte elektrochemische Oxidation | 267 |
| 3.8.2. | Indirekte elektrochemische Oxidation | 268 |
| 3.8.3. | Elektrochemische Reduktion | 270 |
| 3.8.3.1. | Entfernen von Metallen aus Abwässern | 270 |
| 3.8.3.2. | Entfernen von Metallen aus Beizlösungen | 272 |
| 3.8.3.3. | Entfernen von Metallen aus Abfallsäuren | 272 |
| 3.8.4. | Elektroflotation | 273 |
| 3.8.5. | Elektrodialyse | 274 |
| | Literatur | 276 |

Anhang

| | | |
|---------------|---|-----|
| Tabelle I. | Periodensystem der Elemente | 287 |
| Tabelle II. | Energieäquivalente | 288 |
| Tabelle III. | Elektrische Maßeinheiten | 289 |
| Tabelle IV. | Dichte und spezifischer Widerstand von Metallen | 290 |
| Tabelle V. | Dichte, Raumgewicht und spezifischer Widerstand von Nichtmetallen bei 20°C | 290 |
| Tabelle VI. | Atommasse und elektrochemische Äquivalentgewichte | 291 |
| Tabelle VII. | Elektrochemische Äquivalente von Elektrolyseprozessen | 292 |
| Tabelle VIII. | Standardpotentiale E^0 von Metallionen-Elektroden | 293 |
| Tabelle IX. | Standardpotentiale E^0 von Redoxsystemen | 293 |
| Tabelle X. | Spezifisches Leitvermögen κ wäßriger Elektrolyte in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | 295 |
| Tabelle XI. | Äquivalentleitfähigkeiten Λ_v und Grenzleitfähigkeiten Λ_∞ wäßriger Elektrolyte bei 18°C in $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ | 296 |

| | |
|---|-----|
| Tabelle XII. Grenzleitfähigkeiten von Ionen in wäßriger Lösung bei 25°C in cm ² Ω ⁻¹ val ⁻¹ | 297 |
| Tabelle XIII. Äquivalentleitfähigkeit von Chloriden im Schmelzpunkt | 298 |
| Tabelle XIV. Spezifisches Leitvermögen κ geschmolzener Salze in Ω ⁻¹ cm ⁻¹ | 299 |
| Tabelle XV. Zersetzungsspannung wäßriger Elektrolytlösungen | 300 |
| Tabelle XVI. Zersetzungsspannung geschmolzener Elektrolyte | 301 |
| Tabelle XVII. Übersicht über industrielle anorganische Elektrolyse-Verfahren | 302 |
| Tabelle XVIII. Übersicht über technische organische Elektrolyse-Verfahren | 304 |
| Tabelle XIX. Produktionszahlen elektrolytisch hergestellter Großprodukte | 307 |
| Liste der Symbole | 309 |
| Schrifttum | 311 |
| Autorenregister | 313 |
| Sachregister | 320 |