

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Дніпродзержинський державний технічний університет  
(ДДТУ)

***Волошин М. Д.***

***Іванченко А. В.***

# **ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ**

## **НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

***Навчальний посібник***

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України для студентів вищих навчальних закладів , що навчаються за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин»*

Дніпродзержинськ  
«ДДТУ»  
2012

**УДК 661:546**  
**ББК 35.20:24.1**  
**В 68**

*Рецензенти:*

**Астрелін І. М.** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут»;

**Набивач В. М.** — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

**Столяренко Г. С.** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України  
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів  
(лист № 1/11-3569 від 11.05.11)*

**Волошин М. Д.**

**В 68** Електрохімічна технологія неорганічних речовин : навчальний посібник / Волошин М. Д., Іванченко А. В. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2012. — 325 с.

**ISBN 978-966-175-058-5**

*В навчальному посібнику розглянута сучасна технологія електрохімічних виробництв неорганічних речовин, а саме: водню і кисню, хлору, гідроксидів натрію і калію, важкої води, гіпохлоритів натрію і кальцію, хлоратів і перхлоратів і ін. Значну увагу приділено технології отримання пероксиду водню, технології оксидантів, дітіоніту натрію, гідроксиламіну і гексацианоферату калію.*

*Призначається для студентів вищих навчальних закладів, наукових та інженерно-технічних фахівців-хіміків.*

**УДК 661:546**  
**ББК 35.20:24.1**

**ISBN 978-966-175-058-5**

© Волошин М. Д.,  
Іванченко А. В., 2012  
© ДДТУ, 2012

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| <b>Умовні позначення</b> .....  | 9  |
| <b>Вступ</b> .....  | 11 |
| <b>1. Основні поняття в електрохімічній технології</b> .....                  | 13 |
| 1.1. Електроди .....  | 13 |
| 1.2. Діафрагми та іонообмінні мембрани.....                                   | 15 |
| 1.3. Розчини і розплави електролітів .....                                    | 18 |
| 1.4. Схеми включення електролізерів і електродів .....                        | 21 |
| 1.5. Складання матеріального і теплового балансів електролізеру .....         | 24 |
| 1.6. Приклад розрахунку матеріального і теплового балансу електролізеру ..... | 27 |
| 1.7. Одиниці вимірювання в електрохімічній технології....                     | 29 |
| Питання для самоперевірки .....   | 31 |
| <b>2. Технологія води з одержанням водню, кисню і важкої води</b> .....       | 32 |
| 2.1. Властивості й застосування продуктів електролізу води.....               | 32 |
| 2.2. Теоретичні основи електротехнології води.....                            | 37 |
| 2.3. Матеріальний баланс електролізу води.....                                | 43 |
| 2.4. Тепловий баланс електролізера.....                                       | 44 |
| 2.5. Технологічна схема електролізу води.....                                 | 46 |
| 2.6. Електроліз води під тиском.....  | 49 |
| 2.7. Конструкції електролізерів для електролізу води...                       | 52 |
| 2.8. Електролізери для роботи під тиском.....                                 | 58 |
| 2.9. Технологія одержання важкої води.....                                    | 60 |
| 2.10. Напрями удосконалення процесу електролізу води ...                      | 63 |
| Питання для самоперевірки .....   | 66 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>3. Технологія хлоридів лужних металів в діафрагменному електролізері.....</b>  | <b>67</b>  |
| 3.1. Властивості та застосування хлору й гідроксидів натрію та калію.....   | 67         |
| 3.2. Сировина для одержання хлору й гідроксидів натрію і калію.....   | 69         |
| 3.3. Теоретичні основи процесу електролізу хлоридів лужних металів.....   | 71         |
| 3.4. Технологічна схема електролізу хлоридів лужних металів.....  | 86         |
| 3.5. Готування й очищення розсолу.....  | 88         |
| 3.6. Апаратура ропного відділення.....  | 92         |
| 3.7. Одержання соди каустичної.....   | 96         |
| 3.8. Виготовлення діафрагм.....   | 100        |
| 3.9. Апаратура випарних установок.....  | 102        |
| 3.10. Конструкції електролізерів.....   | 107        |
| 3.11. Експлуатація електролізерів.....  | 115        |
| 3.12. Технологічний розрахунок відділення електролізу хлористого натрію з одержанням гідроксиду натрію, хлору та водню..... | 117        |
| 3.12.1. Розрахунок матеріального балансу відділення електролізу хлористого натрію.....                                      | 118        |
| 3.12.2. Матеріальний баланс електролізера.....  | 121        |
| 3.12.3. Тепловий баланс електролізера.....  | 127        |
| 3.12.4. Конструктивні розрахунки електролізера... ..  | 130        |
| 3.12.5. Розрахунки електролізної апаратури на міцність.....   | 133        |
| 3.12.6. Вибір апаратів для технологічної схеми та їх характеристика.....  | 135        |
| Питання для самоперевірки .....   | 138        |
| <b>4. Ртутна технологія хлоридів лужних металів. Очищення і транспортування хлору.....</b>                                  | <b>139</b> |
| 4.1. Теоретичні основи ртутної технології.....  | 139        |
| 4.2. Технологічна схема ртутної технології.....   | 147        |
| 4.3. Очищення стічної води від ртуті.....   | 153        |
| 4.4. Ртутні електролізери.....  | 155        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.5.      | Обробка й скраплення хлору.....                                  | 163        |
| 4.5.1.    | Охолодження, осушення й транспортування хлору.....               | 163        |
| 4.5.2.    | Скраплення хлору.....  | 168        |
|           | Питання для самоперевірки .....                                  | 170        |
| <b>5.</b> | <b>Мембранна технологія хлоридів лужних металів.....</b>         | <b>172</b> |
| 5.1.      | Теоретичні основи процесу.....                                   | 172        |
| 5.1.1.    | Щільність струму на мембрані.....                                | 174        |
| 5.1.2.    | Температура електролізу.....                                     | 176        |
| 5.1.3.    | Концентрація NaOH у католіті.....                                | 176        |
| 5.1.4.    | Вміст NaCl в аноліті.....  | 176        |
| 5.1.5.    | Водневий показник рН аноліту.....                                | 178        |
| 5.1.6.    | Домішки у розсолі.....   | 178        |
| 5.2.      | Технологічна схема виробництва хлору й гідроксиду натрію.....    | 179        |
| 5.2.1.    | Готування розсолу і його первинне очищення .....                 | 181        |
| 5.2.2.    | Вторинне очищення розсолу.....                                   | 182        |
| 5.2.3.    | Електроліз.....  | 183        |
| 5.2.4.    | Доупарювання електролітичного лугу.....                          | 184        |
| 5.3.      | Конструкції мембранних електролізерів.....                       | 185        |
| 5.3.1.    | Іонообмінні мембрани.....  | 185        |
| 5.3.2.    | Типи мембранних електролізерів.....                              | 190        |
| 5.4.      | Технологія плавленого гідроксиду натрію.....                     | 194        |
| 5.5.      | Одержання гідроксиду натрію підвищеної чистоти.....              | 198        |
| 5.6.      | Одержання хлору й водню електролізом хлоро-водневої кислоти..... | 200        |
|           | Питання для самоперевірки .....                                  | 203        |
| <b>6.</b> | <b>Технологія одержання гіпохлориту натрію.....</b>              | <b>204</b> |
| 6.1.      | Властивості, методи одержання й області застосування.....        | 205        |
| 6.2.      | Теоретичні основи процесу.....                                   | 206        |

|   |            |
|---|------------|
| 6.3. Конструкції електролізерів.....  | 212        |
| Питання для самоперевірки .....   | 219        |
| <b>7. Технологія хлоратів натрію й калію .....</b>  | <b>220</b> |
| 7.1. Властивості, методи одержання й області застосування.....                              | 220        |
| 7.2. Теоретичні основи процесу.....   | 222        |
| 7.3. Технологічні схеми виробництва.....  | 226        |
| 7.3.1. Періодична схема одержання $\text{NaClO}_3$ .....                                    | 227        |
| 7.3.2. Безперервна схема одержання $\text{NaClO}_3$ з випаркою.....                         | 227        |
| 7.3.3. Безперервна схема одержання $\text{NaClO}_3$ без випарки.....                        | 231        |
| 7.3.4. Технологічна схема одержання $\text{KClO}_3$ .....                                   | 233        |
| 7.4. Конструкції електролізерів.....  | 234        |
| Питання для самоперевірки .....   | 238        |
| <b>8. Технологія хлорної кислоти та перхлорату натрію.....</b>                              | <b>240</b> |
| 8.1. Властивості, методи одержання й області застосування.....                              | 240        |
| 8.2. Теоретичні основи процесу.....   | 243        |
| 8.3. Технологічна схема виробництва хлорної кислоти.....                                    | 248        |
| 8.4. Технологічна схема виробництва перхлорату натрію.....                                  | 249        |
| 8.5. Конструкція електролізерів для одержання перхлоратів.....                              | 251        |
| Питання для самоперевірки .....   | 253        |
| <b>9. Технологія одержання пероксодисульфатної кислоти, її солей і пероксиду водню.....</b> | <b>254</b> |
| 9.1. Властивості й області застосування.....  | 255        |
| 9.2. Теоретичні основи процесу.....   | 256        |
| 9.3. Умови електролізу.....   | 261        |
| 9.4. Матеріал анода.....  | 262        |
| 9.5. Технологічні схеми виробництва пероксиду водню.....                                    | 263        |
| 9.5.1. Готування електроліту.....   | 263        |
| 9.5.2. Електроліз.....  | 264        |
| 9.5.3. Гідроліз.....  | 265        |

|   |            |
|---|------------|
| 9.5.4. Зміцнення пероксиду водню.....                           | 267        |
| 9.6. Конструкції електролізерів і гідролізерів.....             | 267        |
| Питання для самоперевірки .....                                 | 270        |
| <b>10. Технологія перманганату калію.....</b>                   | <b>272</b> |
| 10.1. Властивості, методи одержання й області застосування..... | 272        |
| 10.2. Теоретичні основи комбінованого методу.....               | 273        |
| 10.3. Склад розчину електроліту.....                            | 273        |
| 10.4. Умови електролізу.....                                    | 274        |
| 10.5. Електрохімічний метод.....                                | 275        |
| 10.6. Технологічні схеми виробництва перманганату калію.....    | 277        |
| 10.6.1. Технологічна схема згідно комбінованого методу.....     | 277        |
| 10.6.2. Технологічна схема за електрохімічним методом.....      | 278        |
| 10.7. Конструкції електролізерів.....                           | 280        |
| Питання для самоперевірки .....                                 | 283        |
| <b>11. Виробництво діоксиду марганцю.....</b>                   | <b>285</b> |
| 11.1. Властивості, методи одержання й області застосування..... | 285        |
| 11.2. Теоретичні основи процесу.....                            | 286        |
| 11.3. Склад розчину електроліту.....                            | 287        |
| 11.4. Електродна щільність струму.....                          | 288        |
| 11.5. Матеріали електродів.....                                 | 290        |
| 11.6. Температура.....  | 289        |
| 11.7. Взаємозв'язок умов електролізу й властивостей ЕДМ.....    | 289        |
| 11.8. Технологічна схема виробництва діоксиду марганцю.....     | 291        |
| 11.8.1. Переробка марганцевої руди.....                         | 291        |
| 11.8.2. Готування розчину електроліту.....                      | 291        |
| 11.8.3. Електроліз.....   | 292        |
| 11.8.4. Промивання й сушіння готового продукту...               | 293        |
| 11.9. Конструкція електролізерів.....                           | 294        |
| Питання для самоперевірки .....                                 | 295        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>12. Електрохімічна технологія оксидантів.....</b>   | <b>297</b> |
| 12.1. Теоретичні основи електрохімічного одержання суміші оксидантів.....  | 298        |
| 12.2. Технологічна схема і обладнання установки електрохімічного одержання оксидантів «Аквахлор»...                            | 299        |
| Питання для самоперевірки .....  | 303        |
| <b>13. Технологія дитіоніту натрію й гідроксил-аміну, перборату та пероксоборату натрію, гексаціаноферату калію [III].....</b> | <b>304</b> |
| 13.1. Одержання дитіоніту натрію й гідроксил аміну....   | 304        |
| 13.1.1. Властивості й застосування дитіоніту натрію та гідроксиламіну.....   | 304        |
| 13.1.2. Технологія дитіоніту натрію.....   | 305        |
| 13.1.3. Технологія гідроксиламіну.....   | 306        |
| 13.2. Технологія перборату натрію тетрагідрату.....  | 308        |
| 13.2.1. Властивості й застосування перборату натрію тетрагідрату.....  | 308        |
| 13.2.2. Теоретичні основи технології перборату натрію.....   | 308        |
| 13.2.3. Умови електролізу.....   | 309        |
| 13.2.4. Склад розчину електроліту.....   | 310        |
| 13.2.5. Технологічна схема виробництва.....  | 310        |
| 13.3. Технологія пероксоборату натрію.....   | 310        |
| 13.4. Одержання гексаціаноферату [III] калію.....  | 316        |
| 13.4.1. Властивості, методи одержання й області застосування.....  | 317        |
| 13.4.2. Теоретичні основи процесу одержання гексаціаноферату [III] калію.....  | 316        |
| 13.4.3. Умови електролізу.....   | 317        |
| 13.4.4. Склад розчину електроліту.....   | 317        |
| 13.4.5. Технологічна схема виробництва.....  | 317        |
| Питання для самоперевірки .....  | 318        |
| <b>Рекомендована література.....</b>   | <b>320</b> |
| <b>Предметний показчик.....</b>  | <b>321</b> |



**УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ**

$i$  — сила струму, А

$\alpha$  — пористість діафрагми

$V_{\text{пір}}$  — об'єм пір у діафрагмі

$V_{\text{діа}}$  — об'єм діафрагми

$r$  — середній ефективний радіус пір

$l_n$  — середня ефективна довжина пір

$S$  — площа поверхні діафрагми

$\beta$  — коефіцієнт звивистості пір

$Q_p$  — протікання діафрагми

$\tau$  — час

$\Delta P$  — перепад тиску

$\delta$  — товщина діафрагми, мм

$\mu$  — динамічна в'язкість, Па·с

$K$  — коефіцієнт протікання діафрагми

$\rho$  — питомий опір електроліту, Ом·м/мм<sup>2</sup>

$n$  — число пір на одиничній поверхні, 1/м<sup>2</sup>

$L$  — швидкість електродної реакції, А/м<sup>2</sup>

$B_c$  — вихід за струмом, частки одиниці, %

$K_e$  — електрохімічний еквівалент

$i_{\text{пол}}$  — селективність процесу, реакції

$U$  — напруга, В

$U_p$  — напруга розкладання, В

$\varphi_a$  — рівноважний потенціал анодної реакції, В

$\varphi_k$  — рівноважний потенціал катодної реакції, В

$\Delta\varphi_a$  — анодна поляризація, В

$\Delta\varphi_k$  — катодна поляризація, В

$\Delta U_{\text{мет}}$  — падіння напруги в струмовідводах, в контактах,  
електродах, В

$\varphi$  — рівноважний потенціал, В

$\varphi_0$  — стандартний потенціал електродної реакції, В

$\alpha_{\text{окисл}}$  — активність потенціалвизначаючих іонів, що знаходяться  
в окисленій формі

- $\alpha_{\text{відн}}$  — активність потенціалвизначаючих іонів, що знаходяться у відновленій формі
- $R$  — універсальна газова постійна, Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>
- $T$  — абсолютна температура, К
- $F$  — постійна Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>
- $z$  — число електронів, що беруть участь в реакції
- $W$  — витрата електроенергії, кВт·год.
- $U_{\text{ш}}$  — спадання напруги в шинах, В
- $n_{\text{ел}}$  — кількість монополярних електролізерів
- $G_{\text{розч}}$  — маса розчину
- $M_{\text{МеОН}}$  — молярна маса гідроксиду
- $P_{\text{г}}$  — тиск сухого газу в реальних умовах
- $W_{\text{г}}$  — теплота, винесена або принесена газом, кДж
- $C_{\text{м}}$  — електрична провідність, Ом<sup>-1</sup>
- $d_4^{20}$  — відносна щільність рідкої фази
- pH — водневий показник
- $\Delta G_{298}^{\circ}$  — ізобарно-ізотермічний потенціал в стандартних умовах, Дж/моль
- КЮ — каталітичний ізотопний обмін
- ФЮ — фазовий ізотопний обмін
- КСІ·NaCl — сильвініт
- КСІ·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O — карналіт
- ОРТА — титанові аноди з покриттям із твердого розчину оксидів рутенію і титану
- ПТА — аноди з титану з платиновим гальванічним покриттям
- $K_{\text{г}}$  — коефіцієнт газонаповнення розчину електроліту
- $\Delta P$  — перепад тиску, МПа
- $\Delta t$  — перепад температури, °С
- $m$  — кількість, кг/год.
- $n_a$  — число переносу іонів
- $\Phi$  — тепловий потік, Вт
- $c_p$  — питома теплоємність, Дж/(кг·К)
- $V$  — місткість збірника, м<sup>3</sup>
- $N$  — потужність, кВт

## ВСТУП

Електрохімічна технологія неорганічних речовин займає важливе місце у виробництві основної продукції хімічної промисловості. Тому є чимало причин, серед яких необхідно вказати на відносну простоту і економічність отримання ряду продуктів, таких як хлор, водень, кисень, гідроксиди натрію та калію, пероксидні кислоти та солі, особливо чисті неорганічні речовини, важка вода. Надалі можна чекати подальший ріст асортименту електрохімічної продукції, оскільки в ряді випадків електрохімічна технологія дозволяє одержувати продукти достатньо високої чистоти більш економічним шляхом у порівнянні з традиційними хімічними технологіями.

В електрохімічній технології велике значення має вибір електродних матеріалів і конструкції електродів. Від конструктивного оформлення електролізера залежать такі техніко-економічні показники виробництва як питома витрата електроенергії, вихід за струмом цільового продукту, селективність процесу, витрати на організацію виробництва та поточний і капітальний ремонт обладнання. Тому в даному навчальному посібнику багато уваги приділено електродним матеріалам та технології виготовлення електродів, конструкціям сучасних електролізерів. Разом з тим, в посібнику детально розкрито та порівняно електрохімічну технологію хлоридів лужних металів із застосуванням діафрагм та іонообмінних мембран. В посібнику знайшли відображення тенденції часу до розробки електрохімічних пристроїв, які доцільно використовувати безпосередньо у користувачів. Також розглянута сучасна технологія одержання суміші оксидантів, які можуть з успіхом замінити хлор в технології знезаражування питної води, води плавальних басейнів, промислових і побутових

стічних вод. Заслуговує на велику увагу воднева енергетика на базі електрохімічної технології води, розробка комбінованих водневих енергетичних систем накопичення і використання енергії поновлюваних джерел енергії, таких як сонце, вітер. Чекає на вирішення і подальший розвиток створення нових зносостійких електродів, тонко плівкових електролітів, дешевих корозійно-стійких матеріалів для обладнання електрохімічного виробництва, яке як правило переробляє або виробляє агресивні рідини і гази, наприклад, хлориди лужних металів, пероксид водню, хлор. Актуальною є розробка ефективних електролітичних генераторів водню із застосуванням сучасних матеріалів і технологій світового рівня. Сірководень, розчинений в воді Чорного моря на глибині більш як 200 м, розглядається як потенційне джерело для одержання водню шляхом електролізу. Але проблема пов'язана з необхідністю встановлення електролізерів на глибині 400 м. Сірководень можливо розкласти за реакцією  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$ ,  $\Delta H = 0,2 \text{ eV}$  моль  $\text{H}_2$ . Енерговитрати на виробництво водню електролізом сірководню складають  $0,85\text{—}1,0 \text{ кВт}\cdot\text{год.}/\text{м}^3$ , в той час як для розкладання води потрібно  $7,8 \text{ кВт}\cdot\text{год.}/\text{м}^3 \text{ H}_2$ . Вміст дейтерію в глибинних шарах води Чорного моря на два порядки вище ніж в світовому океані. Це дає підстави для очікування появи технології одержання важкої води саме з такої сировини.

Посібник містить в собі перелік умовних позначень та предметний покажчик. До кожного розділу надано питання для самоперевірки знань студентів в області електрохімічної технології неорганічних речовин. Для написання даного навчального посібника було використано публікації вчених, прізвища яких в основному згадані в списку літератури. Разом з тим, слід відмітити особливо велику роль в створенні теоретичних основ і технології електрохімічних виробництв таких вчених-електрохіміків як Антропов Л. І., Байрачний Б. І., Бахир В. М., Дамаскін Б. Б., Кошель М. Д., Куббасов В. Л., Яворський В. Т., Якименко Л. М.

## 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Якщо будь-які хімічні речовини одержують при пропусканні через розчин чи розплав електроліту електричного струму від зовнішнього джерела, то електрохімічний пристрій називають електролізером. Будь-який електрохімічний пристрій включає одну чи кілька електрохімічних комірок, у яких розміщуються електроди, електроліт і при необхідності, розділові перегородки: діафрагми, мембрани, сепаратори. Конструкція електрохімічної комірки визначається її функціональним призначенням, розмірами, умовами експлуатації.

### 1.1. Електроди

Основною частиною будь-якого електрохімічного пристрою є електроди — провідники з електронною провідністю, що мають різну конфігурацію (плоскі суцільні пластини, перфоровані пластини, циліндричні й ін.), що контактують з електролітом. На поверхні електродів протікають електродні електрохімічні реакції, тобто реакції, зв'язані з переходом електронів між електродом і частками розчину (розплаву) електроліту.

Електрод, на якому в результаті електродної реакції з'являються електрони, що відводяться в зовнішній ланцюг, називається анодом. До такого електрода в процесі електролізу чи при роботі гальванічного елемента в розчині (розплаві) електроліту відбувається переміщення негативне заряджених іонів — аніонів.

Електрод, що при протіканні електродної реакції віддає електрони часткам, що розряджаються, (іонам) розчину (розплаву), називається катодом. До такого електрода при протіканні в електрохімічному пристрої електрохімічного процесу переміщуються заряджені позитивно іони електроліту — катіони.

У електролізерах для підведення струму до електродів використовують спеціальні струмовідводи — металеві провідники, що з'єднують анод з позитивним полюсом джерела постійного струму, а катод — з негативним.

Як джерела постійного струму служать спеціальні пристрої — випрямлячі, рідше генератори постійного струму. У випадку гальванічних елементів струм для зовнішнього споживання відводять за допомогою металевих струмовідводів, що прикріплюються до електродів.

В залежності від типу електродного процесу, що протікає, розрізняють розчинні і нерозчинні аноди. Розчинні аноди, використовувані, наприклад, при електрорафінуванні металів, у процесі електролізу збагачують розчин іонами матеріалу анода, тобто розчиняються. При одержанні різних хімічних продуктів шляхом електрохімічних перетворень в розчині розплавів електроліту використовують нерозчинні, стабільні аноди, на поверхні яких протікає анодний електродний процес, у той час як геометричні розміри і властивості самих анодів залишаються постійними. До нерозчинних анодів можуть бути віднесені нікелеві аноди в лужних середовищах, платинові аноди в лужних, хлоридних і сульфатнокислих середовищах, графітові аноди, в тому числі волокнисті, в концентрованих солянокислих і розплавлених середовищах, свинцеві аноди в сульфатних середовищах.

Стійкість і висока електрохімічна активність стабільних анодів, як правило, обумовлюються утворенням на їх поверхні оксидів.

Католи у процесі електролізу можуть залишатися стабільними або змінювати свої розміри і склад.

При виділенні водню, протіканні електродної реакції відновлення компонентів розчину без виділення твердої фази на електроді використовують стабільні католи, матеріал яких визначається характером електродного процесу, що протікає, і складом розчину чи розплаву електроліту.

Досить широко, наприклад, при електролізі розчинів хлоридів з виділенням на катоді водню, як матеріал катода використовують низьколеговані сталі, титан. У лужних, не утримуючих іонів хлору розчинах для катода можна використовувати нікель.

Поряд із твердими металевими катодами знаходять застосування рідкометалеві, наприклад із ртуті. При електролізі розчинів солей на ртутному катоді відбувається розряд іонів металу солі з утворенням сплаву цього металу і ртуті. При наступній обробці сплаву можливе одержання чистих з'єднань виділеного при електролізі металу і відділення ртуті, що повертається на електроліз.

## 1.2. Діафрагми та мембрани

Часто виникає необхідність поділу електродних продуктів біля різнополюсних електродів. Так, при електролізі води на аноді виділяється кисень, на катоді — водень, у випадку змішання яких утвориться вибухонебезпечна суміш, так званий гримучий газ. Для виключення можливості утворення гримучого газу розділяють катодні й анодні продукти за допомогою діафрагми з азбестової тканини, армованої для міцності нікелевим дротом, або азбестового картону.

Діафрагми виготовляються з хімічно стійкого матеріалу і мають визначені характеристики: пористість, здібність протікати, питомий електричний опір.

Пористість діафрагми характеризується відношенням об'єму пір у діафрагмі до об'єму діафрагми:

$$\alpha = V_{\text{пір}} / V_{\text{діа}},$$

де  $\alpha$  — пористість діафрагми, частки одиниці;  $V_{\text{пір}}$  — об'єм пір у діафрагмі;  $V_{\text{діа}}$  — об'єм діафрагми.

Якщо  $r$  — середній ефективний радіус пір,  $l_n$  — середня

ефективна довжина пір,  $\delta$  — товщина діафрагми,  $n$  — число пір на одиничній поверхні,  $S$  — площа поверхні діафрагми, то:

$$V_{\text{пір}} = \pi r^2 l_n S n, \quad V_{\text{діа}} = \delta S,$$

тоді:

$$\alpha = \pi r^2 n \frac{l_n}{\delta} = \pi r^2 n \beta, \quad (1.1)$$

де  $\beta = \frac{l_n}{\delta}$  — коефіцієнт звивистості пір.

Пористість діафрагми в залежності від матеріалу і методу виготовлення може змінюватися від 0,2 до 0,65, коефіцієнт звивистості від 1,0 до 1,5, товщина від 0,1 до 3,5 мм. Діафрагми умовно поділяють на крупнопористі (з розміром пір більш 100 мкм) і дрібнопористі (з порами менш 100 мкм).

Протікання діафрагми характеризується кількістю розчину  $Q_p$ , що проходить через поверхню діафрагми  $S$  за даний час  $\tau$  при перепаді тиску  $\Delta P$ , товщині діафрагми  $\delta$  і динамічній в'язкості розчину  $\mu$ :

$$Q_p = K \frac{\Delta P \cdot S \cdot \tau}{\delta \cdot \mu}, \quad (1.2)$$

де  $K$  — коефіцієнт протікання діафрагми.

Питомий електричний опір діафрагм характеризується опором розчину електроліту, що просочує діафрагму з одиничною поверхнею, і залежить від складу розчину.

Опір електроліту в одній порі відповідно до закону Ома дорівнює:

$$R_n = \rho \frac{l_n}{\pi r^2}, \quad (1.3)$$

де  $\rho$  — питомий опір електроліту.

Якщо на одиницю поверхні діафрагми приходиться  $n$  пір, їх сумарний електричний опір, рівний питомому електричному опору діафрагми, складе:



$$\rho_d = (\rho / n) \times (l_n / (\pi r^2)) = \rho \times \beta^2 \delta / \alpha,$$

з врахуванням того, що:

$$n = \alpha / (\pi r^2 \times \beta) \quad \text{і} \quad l_n = \delta \times \beta.$$

Поряд з розділовими діафрагмами, при електролізі водних розчинів, наприклад, при електролітичному одержанні хлору і гідроксиду натрію, використовують фільтруючі діафрагми, через які розчин електроліту протікає від одного електрода до іншого, щоб максимально ускладнити проникнення компонентів розчину назустріч потоку через діафрагму і тим самим забезпечити чистоту продуктів і їхній високий вихід за струмом.

У водних розчинах як діафрагму використовують азбест, пористі полімери, наприклад, на основі полівінілхлориду, тканини. У розплавлених електролітах знаходять застосування діафрагми з кераміки, металеві сітки, іонообмінні мембрани.

Іонообмінні мембрани виготовляють з полімерів, що мають іоногенні групи (наприклад: — SO<sub>3</sub>Na, — COOH, — SO<sub>2</sub>OH), здатні дисоціювати:



де  $R$  — органічна матриця.

Якщо в результаті дисоціації іоногенних груп утворюються вільні катіони — мембрана називається катіонообмінною, якщо аніони — аніонообмінною.

Мембрани, що розміщуються в розчин електроліту, набухають. При цьому розчин електроліту в мембрані містить як іони, що належать електроліту, так і іони, що утворилися за рахунок дисоціації іоногенних груп мембрани. Прийнято називати іони, що мають заряд такий же, як у матриці мембрани — катіонами, а іони з зарядом, протилежним заряду матриці, — протиіонами.

Розчин, що просочує іонообмінну мембрану, має більшу, ніж у діафрагмі концентрацію іонів і електричний заряд, обумов-

лений присутністю протиіонів мембрани. Завдяки наявності в розчині надлишку, що просочує мембрану, іонів визначеного знака іонообмінна мембрана в електричному полі пропускає іони переважно цього знака, що дозволяє використовувати її в процесах електролізу при одержанні продуктів підвищеної чистоти.

### 1.3. Розчини і розплави електролітів

Невід'ємною частиною будь-якої електрохімічної системи є розчин чи розплав електролітів, тому що процеси окислювання — відновлення протікають на границі електродів і розчину або розплаву електролітів.

Звичайно як розчини електролітів використовують водні розчини. Склад розчинів електролітів вибирають з урахуванням необхідності одержання хімічних сполук заданої чистоти з прийнятними техніко-економічними показниками. Склад розплавлених електролітів вибирають таким чином, щоб на електродах протікали відповідні процеси, зручно було видаляти з електролізера одержувані продукти (наприклад, при їхньому спливанні у розплавленому електроліті), а також з огляду на температуру плавлення електролітів, підвищення якої звичайно небажано.

Сумарну швидкість електродної реакції характеризують щільністю струму в електрохімічній комірці, через поверхню якої протікає електричний струм:

$$L = \frac{1}{S}. \quad (1.4)$$

Селективність електрохімічного процесу характеризується виходом за струмом цільового електродного продукту:

$$B_c = \frac{\Delta G_{\text{практ}}}{\Delta G_{\text{теор}}}, \quad (1.5)$$

де  $V_c$  — вихід за струмом в частках одиниці;  $\Delta G_{\text{практ}}$  — кількість речовини, що виділилося на електроді за час електролізу;  $\Delta G_{\text{теор}}$  — теоретична кількість речовини, що повинна була виділитися за час електролізу відповідно до законів Фарадея, яка дорівнює:

$$\Delta G_{\text{теор}} = \frac{K_e}{\tau},$$

де  $K_e$  — електрохімічний еквівалент, тобто кількість речовини, що виділяється на електроді при проходженні одиниці кількості електрики.

Добуток щільності струму електролізу і виходу за струмом визначає величину щільності струму, що витрачається корисно на одержання цільового продукту.

Селективність електрохімічного процесу характеризується виходом за струмом цільового продукту:

$$i_{\text{цїл}} = i \times V_c.$$

Важливою характеристикою електрохімічного процесу є напруга:

$$U = U_p + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k + \Delta U_d + \Delta U_{\text{мет}}, \quad (1.6)$$

де  $U$  — напруга, що виміряна на електродах протилежного знака даного електрохімічної комірки;  $U_p$  — напруга розкладання, рівна:

$$U_p = \varphi_a - \varphi_k,$$

де  $\varphi_a$  — рівноважний потенціал анодної реакції;  $\varphi_k$  — рівноважний потенціал катодної реакції ( $i = 0$ );  $\Delta\varphi_a$  і  $\Delta\varphi_k$  — величини електродної поляризації, тобто абсолютні значення зміни електродних потенціалів при щільності струму електролізу;  $\Delta U_{\text{мет}}$  — падіння напруги в металевих струмовідводах (розраховують за законом Ома), контактах (не повинне перевищувати 10—20 мВ) і електродах (визначається їхньою конструкцією).

Значення рівноважних потенціалів можна оцінити за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{окисл}}}{\alpha_{\text{відн}}}, \quad (1.7)$$

де  $\varphi_0$  — стандартний потенціал електродної реакції;  $\alpha_{\text{окисл}}$  — активність потенціал визначаючих іонів, що знаходяться в окисленій формі;  $\alpha_{\text{відн}}$  — активність потенціал визначаючих іонів, що знаходяться у відновленій формі;  $R$  — універсальна газова постійна;  $T$  — абсолютна температура;  $F$  — постійна Фарадея;  $z$  — число електронів, що беруть участь в електродній реакції.

Значення електродної поляризації в  $\Delta\varphi_a$  і  $\Delta\varphi_k$  у залежності від умов електролізу можуть досягати декількох десятих часток вольта.  $U_{\text{ел}}$  — спадання напруги в електроліті, величину якого при постійній відстані між електродами оцінюють законом Ома:

$$\Delta U_{\text{ел}} = i\rho\delta_{\text{ме}}, \quad (1.8)$$

де  $\rho$  — питомий електричний опір електроліту;  $\delta_{\text{ме}}$  — відстань між електродами.

При наявності поділяючої діафрагми до напруги електролізу додається спадання напруги в діафрагмі  $\Delta U_d$ :

$$\Delta U_d = i \cdot \rho = i (\rho \beta^2 \cdot \delta / \alpha). \quad (1.9)$$

У цілому напруга залежить від щільності струму електролізу, умов його проведення і конструктивних особливостей електрохімічного осередку.

Витрата електроенергії на одиницю продукції визначається за формулою:

$$W = \frac{U}{K_e B_c}. \quad (1.10)$$

## 1.4. Схеми включення електролізерів і електродів

В залежності від електричного з'єднання електродів електролізери поділяють на монополярні і з біполярним з'єднанням електродів.

Найпростішим монополярним електролізером є електрохімічна комірка (рис. 1.1) із двома різнополюсними електродами — катодом і анодом.

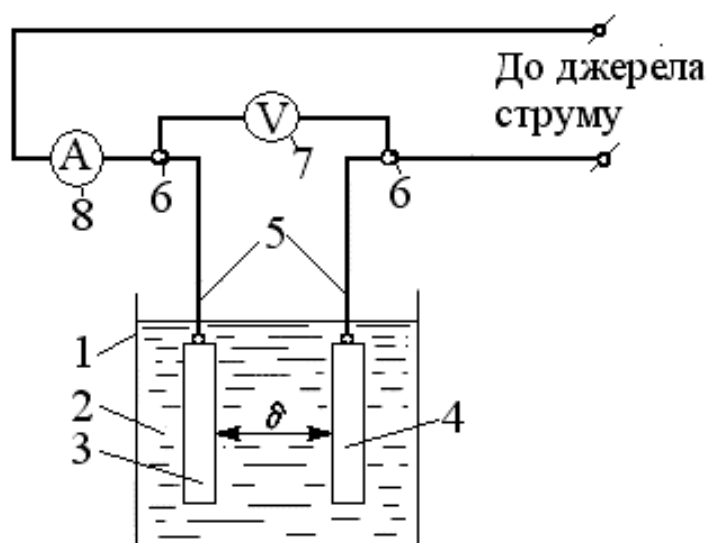


Рис. 1.1. Електрохімічна комірка: 1 — ємність; 2 — електроліт; 3 — анод; 4 — катод; 5 — струмовідводи до електродів; 6 — точки підключення вольтметра; 7 — вольтметр; 8 — амперметр;  $\delta$  — міжелектродна відстань

У багатоелектродного монополярного електролізера одна половина електродів приєднана до шини, що веде до негативного полюса джерела струму, друга приєднана до шини, що веде до позитивного полюса джерела струму (рис. 1.2).

Кожна пара різнополюсних електродів з розчином електроліту між ними розглядається як електрохімічна комірка.

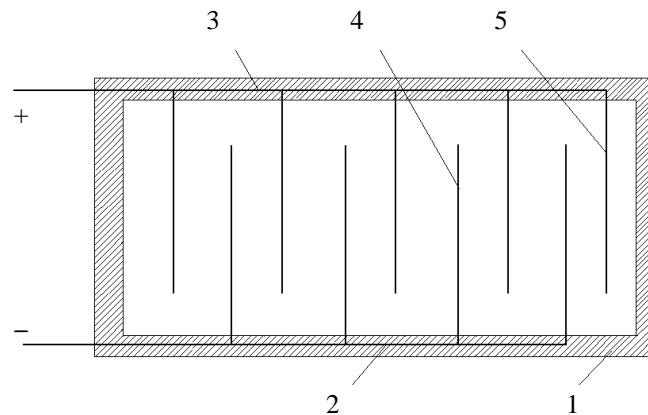


Рис. 1.2. Схема включення електродів у монополярному електролізері: 1 — корпус електролізера; 2 — катодна шина; 3 — анодна шина; 4 — катоди; 5 — аноди

Монополярні електролізери компонують у серії — групи електролізерів, підключені до одного джерела струму — випрямлювача (рис. 1.3).

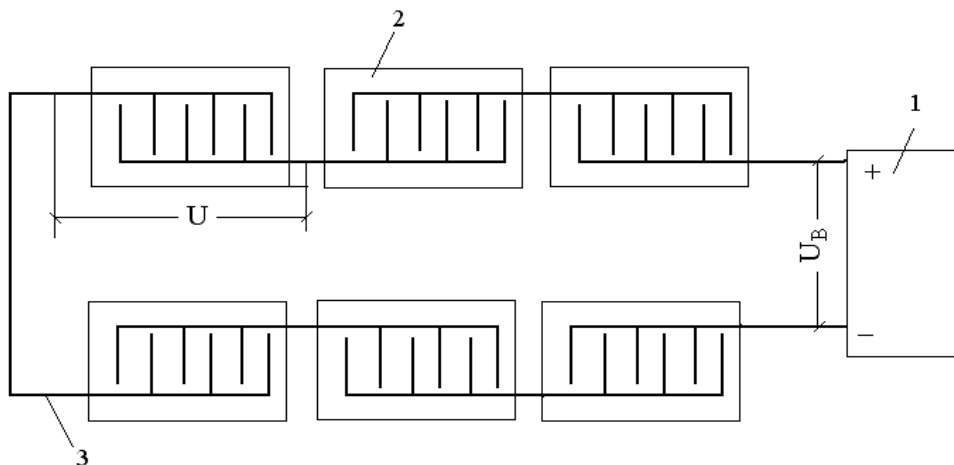


Рис. 1.3. Схема включення в електричний ланцюг серії монополярних електролізерів ( $U$  — напруга на ванні;  $U_B$  — напруга на кінцях випрямлювача): 1 — випрямлювач; 2 — монополярні електролізери; 3 — міжванна ошиновка

Число монополярних електролізерів вибирають, виходячи з напруги на кінцях випрямлювача, напруги на окремому електролізері і спадання напруги в ошиновці:

$$n_{\text{ел}} = (U_B - U_{\text{ш}} / U_B),$$

де  $n_{\text{ел}}$  — кількість монополярних електролізерів;  $U_{\text{в}}$  — напруга на виводах випрямлювача;  $U_{\text{ш}}$  — спадання напруги в шинах.

Для скорочення міжванної ошиновки і зниження витрати електроенергії застосовують біполярне включення електродів (рис. 1.4, *а* і *б*), при якій аноди і катоди біполярного елемента кріпляться до єдиної струмоведучої перегородки (часто виготовляють з різних матеріалів: матеріалу катода з катодної сторони й анода — з анодної) або біполярним елементом служить одношаровий чи багат шаровий металевий лист.

Струм підводять до крайніх монополярних електродів. Потім струм проходить через електроліт і біполярні елементи, на різних сторонах яких реалізуються анодні і катодні електродні реакції. Кожна пара прилеглих анодів і катодів з розчином електроліту між ними (рис. 1.4, *а* і *б*) утворюють електрохімічну комірку.

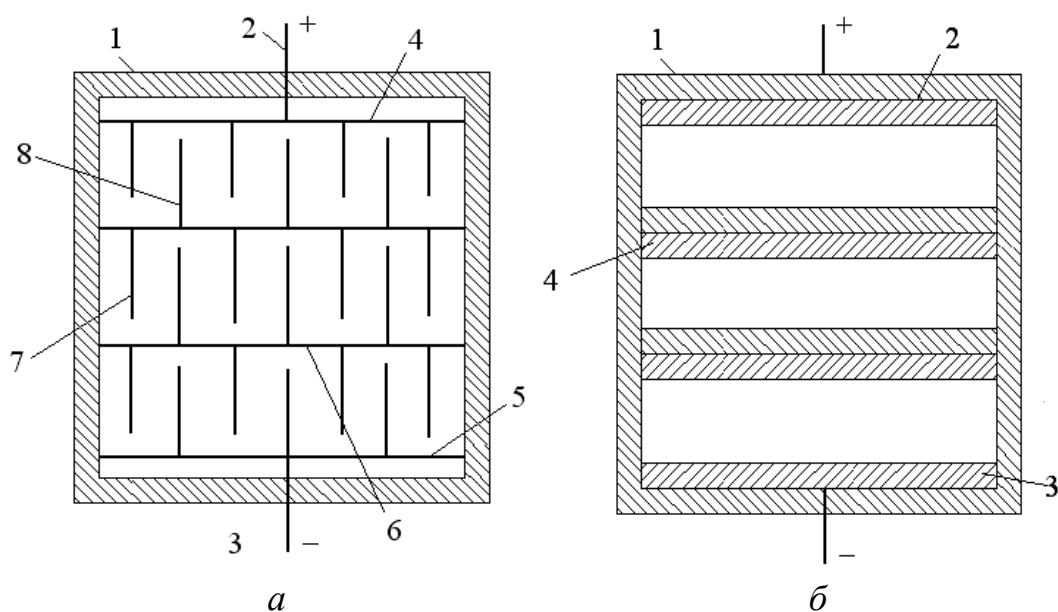


Рис. 1.4. Схема біполярного включення електродів: *а* — гребінчасті електроди: 1 — корпус електролізера; 2 — анодна шина; 3 — катодна шина; 4 — анодна гребінка; 5 — катодна гребінка; 6 — біполярні елементи зі струмоведучою перегородкою й електродами, що закріплюються на ній; 7 — аноди; 8 — катоди; *б* — плоскі електроди: 1 — корпус електролізера; 2 — монополярний анод; 3 — монополярний катод; 4 — біполярний електрод

Біполярні електролізери включаються в серію аналогічно монополярним і їхнє число вибирають, виходячи з напруги на електролізері і напруги на виходах випрямного агрегату.

### 1.5. Складання матеріального і теплового балансів електролізера

При конструюванні, а також виборі електролізера для конкретного електрохімічного процесу виконуються розрахунки матеріального і теплового балансів.

Матеріальний баланс для електролізера являє собою зіставлення суми мас речовин, що надходять до нього, із сумою мас виведених речовин. При складанні матеріального балансу маса розчинів розраховується з рівняння:

$$G_{\text{розч}} = \nu_{\text{розч}} \cdot \rho_{\text{розч}}, \quad (1.11)$$

де  $G_{\text{розч}}$  — маса розчину;  $\nu_{\text{розч}}$  — об'єм розчину;  $\rho_{\text{розч}}$  — щільність розчину при даній концентрації і температурі.

Для розрахунку вмісту в розчині води і розчинених речовин використовують формули:

$$G_{\text{р.р}} = \nu_{\text{розч}} \cdot c_{\text{розч}}; \quad (1.12)$$

$$G_{\text{води}} = \nu_{\text{розч}} (\rho_{\text{розч}} - c_{\text{розч}}), \quad (1.13)$$

де  $G_{\text{р.р}}$  і  $G_{\text{води}}$  — маси розчиненої речовини і води в розчині;  $c_{\text{розч}}$  — концентрація розчиненої речовини.

Кількість води, що розклалася в процесі електролізу з одержанням гідроксиду лужного металу, визначається як:

$$G = \frac{18}{M_{\text{MeOH}}} G_{\text{MeOH}}, \quad (1.14)$$

де  $M_{\text{MeOH}}$  — молярна маса гідроксиду; 18 — молекулярна маса води;  $G_{\text{MeOH}}$  — кількість отриманого гідроксиду.



Масу газу визначають за формулою:

$$G_{\Gamma} = \nu_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma}, \quad (1.15)$$

де  $G_{\Gamma}$  — маса газу;  $\nu_{\Gamma}$  і  $\rho_{\Gamma}$  — об'єм і щільність газу при даній температурі.

Об'єм газу можна привести до нормальних умов (температура 273,2 °С, тиск 101,325 кПа):

$$\nu_{\Gamma,0} = \frac{\nu_{\Gamma} \cdot 273,2 P_{\Gamma}}{P_{\Gamma,0} (273,2 + t_{\Gamma})}, \quad (1.16)$$

де  $\nu_{\Gamma,0}$  і  $P_{\Gamma,0}$  — об'єм і тиск газу при нормальних умовах;  $t_{\Gamma}$  — температура газу в реальних умовах, °С;  $P_{\Gamma}$  — тиск сухого газу в реальних умовах, у випадку вологого газу  $P_{\Gamma} = P_{\text{заг}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $P_{\text{заг}}$  — тиск вологого газу,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — парціальний тиск парів води).

Для багатьох газів можна визначити їхню масу з достатньою точністю за формулою:

$$G = 0,0446 \cdot \nu_{\Gamma,0} \cdot M_{\Gamma}, \quad (1.17)$$

де  $M_{\Gamma}$  — молярна маса, кг/кмоль;  $G_{\Gamma}$  — маса, кг;  $\nu_{\Gamma,0}$  — об'єм газу, м<sup>3</sup>.

Тепловий баланс — це зіставлення кількості теплоти, що надійшла до відведеної з електролізерів. При правильному розрахунку статті балансу повинні збігатися.

Кількість теплоти, що надходить чи відводиться з рідкими середовищами, визначається за формулою:

$$W_p = G_p \cdot c_p \cdot t_p, \quad (1.18)$$

де  $W_p$  — кількість теплоти,  $G_p$  — маса рідини;  $c_p$  — теплоємність;  $t_p$  — температура.

При проходженні електричного струму виділяється джоулева теплота:

$$W_{\text{ел}} = (U - U_p) I \tau. \quad (1.19)$$

Буває зручно віднести це значення до одиниці одержуваної речовини:

$$W_{\text{ел}} = 9,65 \cdot 10^5 \frac{(U - U_p)z}{M_p V_c}, \quad (1.20)$$

де  $W_{\text{ел}}$  — кількість теплоти, кДж/кг;  $z$  — число електронів, необхідних для одержання на електроді молекули речовини;  $V_c$  — вихід речовини за струмом, частки одиниці;  $M_p$  — молярна маса речовини.

Якщо в процесі електролізу має місце фазовий перехід, необхідно врахувати теплоту фазового переходу (плавлення, паротворення).

У випадку процесів електролізу водних розчинів з виділенням газів маса парів води, що виноситься газами, визначається об'ємом електролізних газів і парціальним тиском пари води над розчином електроліту при температурі електролізу:

$$G = 0,8 \nu_{\text{г.о}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{заг}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (1.21)$$

Кількість теплоти, витраченої на пароутворення в електролізері:

$$W = G_{\text{вип}} \cdot q_{\text{п}}, \quad (1.22)$$

де  $W$  — теплота паротворення, кДж,  $q_{\text{п}}$  — схована теплота паротворення води, що залежить від температури (таблиця 1.1).

**Таблиця 1.1. Залежність схованої теплоти пароутворення води від температури**

| $t, ^\circ\text{C}$           | 0      | 20     | 40     | 60     | 80     | 100    |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $q_{\text{п}}, \text{кДж/кг}$ | 2499,1 | 2451,9 | 2356,5 | 2391,6 | 2307,0 | 2254,8 |

Значення деяких застосовуваних у прикладній електрохімії фізичних і хімічних констант приведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Значення деяких фізико-хімічних констант

| Константа                    | Символ | Значення                                       |
|------------------------------|--------|--|
| Універсальна газова постійна | $R$    | 8,31441 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> |
| Постійна Фарадея             | $F$    | 96484,5 Кл·моль <sup>-1</sup>                  |
| Постійна Авогадро            | $N_A$  | 6,022·10 <sup>23</sup> моль <sup>-1</sup>      |

Для врахування теплоти газів використовують формулу:

$$W_{\Gamma} = G_{\Gamma} \cdot c_{\Gamma} \cdot t_{\Gamma}, \quad (1.23)$$

де  $W_{\Gamma}$  — теплота, винесена або принесена газом;  $c_{\Gamma}$  — теплоємність газу.

Теплоємність газів слабо залежить від температури і складає в середньому для хлору — 0,518, для водню — 14,2 і для водяної пари — 2,0 кДж/(кг·К).

### 1.6. Приклад розрахунку матеріального і теплового балансів електролізера

У діафрагмений електролізер надходить розчин хлориду лужного металу, а виводяться продукти електролізу і пара води.

Складемо матеріальний баланс у розрахунку на одержання 1 т 100 %-го гідроксиду натрію при наступних умовах: надходить розсіл з концентрацією 315 кг/м<sup>3</sup> хлориду натрію в кількості 10 м<sup>3</sup> на 1 т 100%-го гідроксиду натрію. Температура хлор-газу, що відводиться, дорівнює 80 °С, водню — 90 °С. Щільність розсолу, що надходить, 1200 кг/м<sup>3</sup>. Концентрації: хлориду натрію в аноліті 280 кг/м<sup>3</sup>, гідроксиду натрію в католіті 120 кг/м<sup>3</sup>, хлориду натрію в католіті 180 кг/м<sup>3</sup>.

Скориставшись рівняннями (1.12—1.18) і (1.22), одержимо:

- прихід: розсіл 12000 кг, у тому числі хлориду натрію 3150 кг і води 8850 кг;

- витрата (виводиться з електролізера): всього 11997 кг, у тому числі гідроксиду натрію 1000 кг, хлориду натрію 1687 кг, хлору 885 кг, водню 25 кг, парів води 360 кг (142 кг із хлором і 218 кг із воднем), води з католітом 8040 кг; де баланс складає 3 кг.

При розрахунку віднесення пари води з хлором і з воднем по формулі (1.22) можна прийняти значення парціального тиску пари води над розчинами аноліту і католіту, що приводяться в табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Парціальний тиск пари води над розчинами аноліту і католіту

| Температура, °С | Парціальний тиск парів води, кПа, при вмісті, кг/м <sup>3</sup> |        |        |        |                 |       |       |       |
|-----------------|---|--------|--------|--------|-----------------|-------|-------|-------|
|                 | NaCl в аноліті  |        |        |        | NaOH в католіті |       |       |       |
|                 | 170   | 230    | 280    | 300    | 100             | 120   | 140   | 160   |
| 70              | 27,86   | 26,39  | 25,73  | 24,39  | —               | —     | —     | —     |
| 80              | 42,38   | 40,12  | 39,19  | 37,19  | 32,0            | 31,2  | 30,36 | 29,3  |
| 90              | 62,65   | 59,32  | 58,12  | 55,19  | 51,0            | 50,0  | 48,00 | 47,0  |
| 100             | 90,64   | 85,71  | 83,98  | 79,80  | 70,6            | 68,6  | 66,00 | 64,6  |
| 110             | 128,10  | 121,40 | 119,03 | 113,03 | —               | —     | —     | —     |
| 120             | —   | —      | —      | —      | 141,3           | 137,3 | 133,3 | 129,3 |

Складемо тепловий баланс, розраховуючи на 1 т одержуваного в електролізері гідроксиду натрію, прийнявши умови електролізу такі ж, як при складанні матеріального балансу, а також температуру вступника розсолу 50 °С, аноліту 80 °С й виведеного католіту 90 °С, теплоємність розсолу, аноліту й католіту 4,18 кДж/(кгК), напруга, що гріє,  $U - U_p = 1$  В.

Прихід (без врахування теплоти хімічних реакцій): всього 5047 МДж, у тому числі з розсолом 2508 МДж, джоулева теплота — 2539 МДж.

*Витрата* (без врахування втрат теплоти в навколишнє середовище): усього 4928,6 МДж, у тому числі з католітом 4035 МДж, із хлором 36,7 МДж, з воднем 31,9 МДж, з парою води 825 МДж.

*Дебаланс*: 119 МДж, або — 2,3 % від надходження теплоти. Якщо величина дебаланса істотна, то звичайно це зв'язано з неправильним вибором температури середовища в електролізері.

### 1.7. Одиниці вимірювання в електрохімічній технології

Напруга (різниця електричних потенціалів) — одиниця вольт В:

$$U = \frac{A}{q},$$

де  $A$  — робота електричного поля по переміщенню заряду  $q$  між точками з різницею потенціалів  $U$ .

Кількість електрики, одиниця кулон (Кл):

$$Q = I \cdot \tau, \quad (1.24)$$

де  $I$  — сила струму, А,  $\tau$  — час, с.

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с} = 1 \text{ А} \cdot \text{с};$$

$$1 \text{ В} = 1 \text{ Дж} / 1 \text{ Кл} = 1 \text{ Дж} / (\text{А} \cdot \text{с}).$$

Електрична потужність, одиниця ват (Вт):

$$W = U \cdot I,$$

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ В} \cdot 1 \text{ А} = 1 \text{ В} \cdot \text{А}.$$

Електричний опір визначається відповідно до закону Ома, одиниця — Ом:

$$R_{\text{ом}} = \frac{U}{I}.$$

Питомий електричний опір виражають в Ом·м:

$$\rho = S \times l,$$

де  $S$  — перетин провідника,  $\text{м}^2$ ;  $l$  — довжина, м.

У табл. 1.4 наведені співвідношення між деякими одиницями системи СІ й інших систем.

**Таблиця 1.4. Співвідношення одиниць міжнародної системи СІ з одиницями інших систем**

| Величина                 | Одиниця виміру в системі СІ | Позначення в системі СІ | Співвідношення з одиницями інших систем   |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| Сила                     | ньютон                      | Н                       | $1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дін} = 0,102 \text{ кг (сили)}$  |
| Робота, енергія, теплота | джоуль                      | Дж                      | $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ ерг} = 0,102 \text{ кг (сили)}\text{м} = 0,239 \text{ кал}$                               |
| Потужність               | ват                         | Вт                      | $1 \text{ Вт} = 10^7 \text{ ерг/с} = 0,102 \text{ кг (сили)}\text{м/с}$   |
| Тиск                     | паскаль                     | Па                      | $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 10 \text{ дін/см}^2 = 0,102 \text{ кг}$   |
| Заряд                    | кулон                       | Кл                      | $1 \text{ Кл} = 3 \cdot 10^9 \text{ СГСЕ}^*$  |
| Сила струму              | ампер                       | А                       | $1 \text{ А} = 3 \cdot 10^9 \text{ СГСЕ}^*$   |
| Електрична напруга       | вольт                       | В                       | $1 \text{ В} = \frac{1}{300} \text{ СГСЕ}^*$  |
| Електричний опір         | ом                          | Ом                      | $1 \text{ Ом} = \frac{1}{9} 10^{11} \text{ СГСЕ}^*$   |
| Динамічна в'язкість      | паскаль-секунда             | Па·с                    | $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2 = 10 \text{ дін} \cdot \text{с/см}^2 = 10 \text{ пуаз}$ |

\* В системі СГС (електростатичній).

Електрична провідність — величина, зворотна питомому електричному опору, одиниця Сименс  $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$ .

### **Питання для самоперевірки**

1. Складові частини електролізера.
2. Яку роль виконують електроди?
3. Що називається катодом (анодом)?
4. Які бувають аноди?
5. Матеріали для виготовлення анодів.
6. Матеріали для виготовлення катодів.
7. Призначення і властивості діафрагм.
8. Що таке коефіцієнт звивистості пір.
9. Напишіть формулу для розрахунку протікання діафрагми.
10. Іонообмінні мембрани.
11. Розчини і розплави електролітів.
12. Як характеризується селективність електрохімічного процесу?
13. З яких складових складається напруга на електродах електрохімічного осередку?
14. За якою формулою розраховується витрата електроенергії на одиницю продукції?
15. Схеми включення електродів у монополярному електролізері.
16. Схеми включення серії монополярних електролізерів.
17. Як складаються матеріальний і тепловий баланси електролізерів?
18. Перерахуйте основні одиниці виміру в електрохімічній технології.

## 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВОДИ З ОДЕРЖАННЯМ ВОДНЮ, КИСНЮ І ВАЖКОЇ ВОДИ

### 2.1. Властивості й застосування продуктів електролізу води

Водень є одним з найбільш розповсюджених у природі елементів. Вміст його в літосфері, атмосфері і гідросфері складає 17 % мольних. В земній корі 1 % маси приходить на водень. У вільному стані він зустрічається іноді в вулканічних і природних газах. Водень входить до складу води, вугілля, нафти, природного газу і багатьох мінеральних і органічних речовин, а також в тваринні організми і рослини. Він найпоширеніший елемент космосу. Половину маси Сонця і більшості зірок складає водень. Юпітер і Сатурн в основному складаються з водню.

Атом водню володіє одним валентним електроном, що знаходиться в сфері дії атомного ядра. Тому водень утворює лише двохатомні молекули.

Водень має три ізотопи: протій  $^1\text{H}$ , дейтерій  $^2\text{H}$  (чи D) і тритій  $^3\text{H}$  (чи T), що можуть утворювати молекулу легкого водню — протію  $\text{H}_2$ , важкого водню — дейтерію  $\text{D}_2$ , тритію  $\text{T}_2$ , протодейтерію HD, прототритію HT, дейтеротритію DT.

Молекули водню характеризуються великою міцністю і малою поляризуємістю, мають незначні розміри і малу масу. Все це обумовлює велику рухливість водневих молекул, а отже, дуже низькі температури плавлення ( $-259,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) і кипіння ( $-252,6\text{ }^\circ\text{C}$ ). Водень мало розчинний у воді й органічних розчинниках.

Молекулярний водень не має кольору і запаху, легко запалюється і горить синюватим полум'ям. Він має велику дифузійну здатність. При підвищених температурах водень дифундує в



метали (Fe, Ti, Co, Ni й ін.), при цьому кількість водню, що поглинається металом, збільшується з ростом температури і тиску.

Кисень — найбільш розповсюджений елемент на Землі — 52,3 % (ат.). Він включає три стабільних ізотопи:  $^{16}\text{O}$  (99,759 %),  $^{17}\text{O}$  (0,037 %) і  $^{18}\text{O}$  (0,204 %).

Внаслідок широкого поширення і великої хімічної активності кисень визначає багато в чому форму існування в природі інших хімічних елементів. У вільному стані кисень знаходиться тільки в атмосфері. В табл. 2.1 наведені дані про основні фізичні властивості водню і кисню.

Таблиця 2.1. Основні фізичні властивості водню і кисню

| Газ                                  | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| Молекулярна маса                     | 31,999         | 2,016          |
| Щільність, * кг/м <sup>3</sup>       | 1,429          | 0,0099         |
| Теплопровідність, *Вт/(м·К)          | 0,0233         | 0,162          |
| Питома теплоємність, *кДж/(кг·К)     | 0,913          | 14,27          |
| Теплота плавлення, кДж/кг            | 13,83          | 58,7           |
| Теплота пароутворення, ** кДж/кг     | 215,79         | 454,62         |
| Розчинність у воді, *** об'єм /об'єм | 0,038          | 0,019          |

\* При 0 °С и  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

\*\* При  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

\*\*\* При 10 °С и  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

Газоподібний кисень не має кольору і запаху. У рідкому і твердому стані він має блідо-синій колір. Під дією потоку електронів, протонів, короткохвильового випромінювання молекулярний кисень частково перетворюється в озон O<sub>3</sub>, що має ще більш високу окисну активність, ніж O<sub>2</sub>.

При температурі  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  і тиску близько 4905 кПа, кисень переходить у рідкий стан. Під атмосферним тиском рідкий кисень кипить при температурі  $-182,97\text{ }^{\circ}\text{C}$  і твердіє при  $-218,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Суміші водню з киснем чи повітрям вибухонебезпечні в широкому діапазоні вмісту водню. Концентраційні межі вибуховості сумішей водню з киснем і повітрям наведені в табл. 2.2.

**Таблиця 2.2. Концентраційні межі вибуховості сумішей водню з киснем і повітрям**

| Показники   | З киснем | З повітрям |
|---|----------|------------|
| Межі вибуховості, % мас.                          | 4,5—95,0 | 4,1—74,2   |
| Температура самозаймання, $^{\circ}\text{C}$      | 450      | 510        |
| Максимальна швидкість розповсюдження полум'я, м/с | 8,9      | 2,67       |

Видно, що суміш водню з киснем має найбільш широкі концентраційні межі вибуховості. Швидкість поширення вибухової хвилі при вибуху гримучої суміші (суміш  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  при співвідношенні за об'ємом 2:1) складає близько 2800 м/с.

Важка вода (оксид дейтерію)  $\text{D}_2\text{O}$  являє собою ізотопний різновид води, молекули якого замість атомів протію  $^1\text{H}$  містять атоми дейтерію. У природній воді на один атом дейтерію приходить 6500—7200 атомів  $^1\text{H}$ .

Молекулярна маса  $\text{D}_2\text{O}$  — 20,09, температура кипіння —  $101,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура плавлення —  $3,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відносна щільність рідкої фази ( $d_4^{20}$ ) —  $1,104\text{ кг/м}^3$ , теплота випару при температурі  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $45,46\text{ кДж/моль}$ . Температура максимальної щільності  $11,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Важка вода сповільнює біологічні процеси, пригнічує живі організми.

Існує напівважка вода, у молекули якої лише один атом водню заміщений дейтерієм  $\text{DHO}$ , а також надважка вода  $\text{T}_2\text{O}$ , що

містить замість  $^1\text{H}$  радіоактивний ізотоп  $^3\text{H}$ . Надважка вода має температуру кипіння  $104\text{ }^\circ\text{C}$ , замерзає при  $4\text{—}9\text{ }^\circ\text{C}$ , має щільність  $1,33\text{ г/см}^3$ . Вченими відкрито 48 різновидів важкої води, з яких 39 радіоактивні. Кількість різновидів важкої води може бути збільшена, якщо врахувати наявність в природі крім  $^{16}\text{O}$  ще  $^{17}\text{O}$  та  $^{18}\text{O}$ , які здатні створювати важкоокисневу воду. Крім того, відомі штучні ізотопи кисню, які мають атомну масу 13, 14, 15, 19 та 20.

Електрохімічна технологія води є одним з основних методів одержання важкої води, хоча вона досить енергоємна, тому вартість важкої води оцінюється на рівні 210 доларів за 1 кг. В основу процесу покладена властивість важкої води концентруватися в електроліті за рахунок меншої швидкості електрохімічного розкладання  $\text{D}_2\text{O}$  у порівнянні зі звичайною водою. Для зменшення енерговитрат на одержання важкої води можна застосувати подвійне виморожування річної води, яке дозволяє збільшити вміст  $\text{D}_2\text{O}$  та  $\text{HDO}$ . У важкої воді реакторного типу частка дейтерію в суміші складає 99,8 % атомних, а вміст тритію в межах  $4\text{—}400\text{ МБк/кг}$ , хлоридів не більше  $0,1\text{ мг/кг}$ . Електропровідність важкої води не повинна перевищувати  $5 \cdot 10^{-4}\text{ См/м}$ , окисненість води (за  $\text{KMnO}_4$ ) не більш як  $10\text{ мг/кг}$ . В процесі виробництва важкої води одночасно створюється вода з зниженим вмістом ізотопу дейтерію (менше  $10^{-3}\text{ \%}$ ).

Сірководень, розчинений в воді Чорного моря на глибині більш як 200 м, розглядається як потенційне джерело для одержання водню шляхом електролізу. Сірководень можна розкласти за реакцією  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$ ,  $\Delta\text{H} = 0,2\text{ еВ}$  моль  $\text{H}_2$ . Енерговитрати на виробництво водню шляхом електролізу сірководню складають  $0,85\text{—}1,0\text{ кВт}\cdot\text{год./м}^3$ , в той час як для розкладання води потрібно  $7,8\text{ кВт}\cdot\text{год./м}^3\text{ H}_2$ . Але проблема полягає у необхідності встановлення електролізера на глибині 400 м.

Вміст дейтерію в глибинних шарах води Чорного моря на два порядки вище ніж в світовому океані.

Водень і кисень, що одержуються шляхом електрохімічного розкладання води мають досить високу чистоту. Концентрація водню вищого сорту повинна бути не менше 99,5 % об. Водень є сировиною, що знаходить широке і різноманітне застосування в народному господарстві. Світове виробництво водню складає понад 35 млн. т/рік, при цьому більше половини обсягу усього виробленого водню використовується у виробництві синтетичного аміаку. Водень застосовують при синтезі метанолу, у процесах гідрокрекінгу і гідроочищення нафтопродуктів, при зварювальних роботах. У перспективі очікується зростання промислових потреб водню, а також ріст його споживання внаслідок розвитку нових областей промисловості. Прогнозуються в майбутньому, у зв'язку з вичерпанням не відновлювальних джерел енергії — природного газу, нафти, вугілля, одержувати водень на атомних електростанціях шляхом електрохімічного розкладання води з наступним використанням в якості носія енергії на транспорті, теплових станціях, в хімічній промисловості. Водень розглядається як джерело для накопичення, передачі і використання енергії. Пропонуються в вищих навчальних закладах створити кафедри водневої енергетики. Водень і вода відносяться до невичерпних джерел енергії в майбутньому.

Електролітичний кисень використовується в машинобудуванні, у чорній і кольоровій металургії, хімічній промисловості (виробництво азотної, сульфатної, оцтових кислот, формальдегіду й ін.).

Важка вода знаходить застосування в ядерних реакторах як сповільнювач нейтронів і теплоносія, використовується при одержанні  $D_2$ , як розчинник у спектроскопії. Вона є перспективним компонентом палива термоядерних реакторів, тому що енергія 1 кг дейтерію, що вивільняється в процесі термоядерного синтезу, еквівалентна енергії, отриманої при спалюванні 10 тис. тонн вугілля. Важка вода використовується в якості ізотопного індикатора в хімії і біології. Сучасні електролізні технології дозволяють одержувати важку воду із вмістом дейтерію 99,995 %.

## 2.2. Теоретичні основи електротехнології води

Процес електролітичного розкладання води описується наступним рівнянням:



Для роздільного одержання водню і кисню використовують електролізери з діафрагмами чи мембранами, що розділяють катодний і анодний простір. Через низьку електропровідність чистої води ( $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при температурі  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ) її електролітичне розкладання проводять у присутності фонового електроліту. При цьому з погляду здешевлення електролізних установок і спрощення їхнього обслуговування найбільш придатними сполуками є розчини гідроксидів натрію чи калію.

У спеціальних електролізерах іноді використовують розчини деяких солей чи кислот.

Дистильована чи знесолена вода, що використовується для приготування розчину електроліту, повинна містити не більш  $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  заліза,  $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  хлоридів і  $3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  сухого залишку. У розчинах лугів, які застосовуються для електролітичного розкладання води, не повинні міститися домішки, що вступають в електродні реакції і приводять до корозії електролізера. У процесі електролізу має місце нагромадження домішок, що роблять помітний шкідливий вплив. Іони хлору викликають руйнування анодних матеріалів. Нагромадження великої кількості карбонат-іонів, що утворюються при розчиненні в електроліті діоксиду вуглецю з атмосферного повітря, приводить до збільшення електричного опору електроліту і, отже, підвищує напругу на електролізері. На катоді електролізера можуть відновлюватися іони заліза, і утворити так названу залізну "губку". Катодний осад може досягти діафрагми, що відокремлює катодний простір електролізера від анодного, і за рахунок відновлення присутнього в ній гідроксиду заліза привести до металізації діафрагми. У результаті

в анодному просторі електролізера можливе виділення водню й утворення вибухонебезпечної суміші газів.

Для того, щоб виключити влучення в розчин електроліту хлоридів, заліза й інших домішок, розчин готують на основі гідроксидів натрію чи калію високого ступеня чистоти. Розчин електроліту, що використовується в установках для електролізу води, містить 16—20 % NaOH або 25—30 % KOH. Дані концентрації нижче, ніж це необхідно для забезпечення максимальної електропровідності, однак ця обставина дозволяє зменшити корозійну активність розчину і трохи знизити вартість електроліту.

Катодний процес у залежності від кислотності середовища може бути описаний наступними сумарними рівняннями:

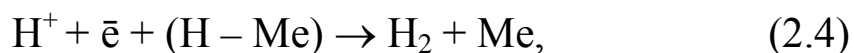
у кислому середовищі:



у лужному середовищі:

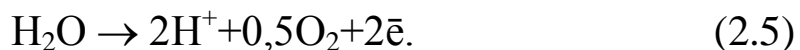


У кислих розчинах відбувається розряд іонів водню з утворенням атомного водню, який адсорбується на поверхні катода. Процес утворення молекулярного водню з атомного може протікати за каталітичним або електрохімічним механізмами. За каталітичним механізмом два адсорбованих атоми водню взаємодіють на поверхні катода й утворюють молекулу водню (процес рекомбінації). За електрохімічним механізмом процеси розряду іонів  $\text{H}^+$  і виділення молекулярного водню протікають одночасно:

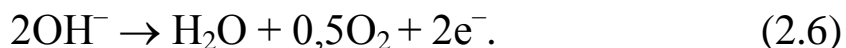


де  $(\text{H} - \text{Me})$  — адсорбовані на катоді атоми водню.

У лужному середовищі концентрація  $\text{H}^+$  дуже мала і процес здійснюється шляхом прямого розряду молекул води з утворенням атомного водню і гідроксид-іонів з наступною рекомбінацією атомного водню. Анодний процес, так само як і катодний, залежить від кислотності середовища. У кислому середовищі:



У лужному середовищі:



У кислих розчинах підвід іонів  $\text{OH}^-$  до анодної поверхні є стадією, що лімітує, і на аноді відбувається прямий розряд молекул води. У лужних розчинах надходження гідроксид-іонів до поверхні анода не ускладнене й спостерігається пряме окислювання іонів  $\text{OH}^-$  з утворенням кисню і води.

Рівноважні електродні потенціали для даного випадку залежать від величини рН розчину електроліту, температури, тиску і можуть бути виражені наступними рівняннями:

$$\varphi_{\text{к}} = -0,059 \text{ рН}; \quad (2.7)$$

$$\varphi_{\text{а}} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}, \quad (2.8)$$

де  $\varphi_{\text{к}}$ ,  $\varphi_{\text{а}}$  — рівноважні потенціали катода й анода, В.

Різниця ( $\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$ ) визначає величину теоретичної напруги розкладання води, що у стандартних умовах складає 1,23 В.

Теоретичну напругу розкладання води ( $U_{\text{р}}$ ) можна визначити за зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу процесу утворення води з елементів у стандартних умовах:

$$U_{\text{р}} = \Delta G^{\circ}_{298} / (zF) = 237,19 \cdot 10^3 / 92 \cdot 9650 = 1,23 \text{ В}, \quad (2.9)$$

де  $G^{\circ}_{298}$  — ізобарно-ізотермічний потенціал у стандартних умовах, Дж/моль;  $F$  — число Фарадея;  $z$  — число електронів, що беруть участь у реакції.

Величина  $U_{\text{р}}$  не залежить від рН, але змінюється при зміні температури і тиску. Наприклад, при підвищенні температури від 25 до 80 °С  $U_{\text{р}}$  знижується від 1,23 до 1,18 В.

На практиці електроліз води реалізується при більш високій напрузі. Дана обставина зв'язана з тим, що крім витрат електро-

нергії на проведення власне електрохімічного розкладання води, необхідно затратити електроенергію на подолання електричного опору електроліту, діафрагми, електродів, контактів, а також додаткового опору, обумовленого концентраційною і дифузійною поляризацією, перенапругою процесів виділення водню і кисню. Баланс напруги на комірці для електролізу води можна представити у виді суми наступних складових:

$$U = U_p + \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_k + \Delta\varphi_{кп} + \Delta\varphi_{дп} + \Delta U_{ел} + \Delta U_d + \Delta U_{мет}, \quad (2.10)$$

де  $U$  — напруга на комірці;  $\Delta\varphi_a$ ,  $\Delta\varphi_k$  — перенапруга виділення кисню на аноді і водню на катоді;  $\Delta\varphi_{кп}$ ,  $\Delta\varphi_{дп}$  — концентраційна і дифузійна поляризації;  $\Delta U_{ел}$ ,  $\Delta U_d$  — втрати напруги в електроліті і діафрагмі.

Перенапруги виділення водню і кисню впливають на витрати електроенергії в процесі електролізу води. У табл. 2.3 представлені значення перенапруги виділення  $H_2$  і  $O_2$  при електролізі лужних розчинів в умовах, близьких до умов промислової експлуатації.

У сучасних промислових електролізерах електроди виконуються з вуглецевої сталі, при цьому аноди додатково покривають шаром нікелю. Катоди можуть бути активовані шляхом осадження на них нікелю, що містить сірку чи метали платинової групи.

У процесі електролізу концентрація іонів лужного металу в катодному просторі зростає, а в анодному відповідно знижується за рахунок їхнього переносу до негативного катода. В анодному просторі електролізера через розряд гідроксид-іонів з утворенням кисню знижується концентрація іонів  $OH^-$ . В підсумку обидва фактори обумовлюють різні концентрації лугу в анодному і катодному просторах і виникнення концентраційної поляризації  $\Delta\varphi_{кп}$ . Величину концентраційної поляризації можна визначити з виразу:



$$\Delta\varphi_{\text{кп}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.11)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  — концентрація лугу в катодному й анодному просторі електролізера відповідно.

**Таблиця 2.3. Перенапряга виділення водню і кисню при електролізі 16 %-го розчину гідроксиду натрію**

| $\Delta\varphi$ , мВ       | Матеріал електроду                                    | При температурі 18 °С та щільності струму, кА/м <sup>2</sup> |      | При температурі 80 °С і щільності струму, кА/м <sup>2</sup> |      |      |
|----------------------------|---|--|------|---|------|------|
|                            |   | 1,0  | 2,0  | 0,5   | 1,0  | 2,0  |
| $\Delta\varphi_{\text{к}}$ | Платина   | -80  | -95  | -30   | -45  | -55  |
|                            | Гальванічноосаджений нікель з включенням сірки        | -190   | -210 | -60   | -80  | -100 |
|                            | Нікель (катаний)                                      | -510   | -550 | -390  | -430 | -470 |
|                            | Сталь 3   | -390   | -450 | -180  | -220 | -270 |
|                            | Залізо нікельоване                                    | -490   | -560 | -240  | -260 | -300 |
| $\Delta\varphi_{\text{а}}$ | Гальванічноосаджений нікель з включенням сірки        | 385  | 420  | 220   | 240  | 265  |
|                            | Сталь, легована нікелем (після піскоструйної обробки) | 440  | 480  | 275   | 290  | 310  |
|                            | Нікель (катаний)                                      | 820  | 850  | 360   | 400  | 430  |
|                            | Гладка платина  | 1280   | 1340 | —   | —    | —    |

При температурі 80 °С й відношенні  $C_1 / C_2 = 1,1$   $\Delta\varphi_{\text{кп}} = 3$  мВ.

Дифузійна поляризація, що виникає на межі між анолітом і католітом через розходження в числах переносу аніона і катіона, невелика і складає при температурі 80 °С та  $C_1 / C_2 = 1,1$  приблизно 1 мВ.

Втрати напруги в електроліті і діафрагмі можна визначити з рівнянь:

$$\Delta U_{\text{ел}} = i \cdot \rho \cdot \delta_{\text{ме}} \cdot K_{\text{Г}}; \quad (2.12)$$

$$\Delta U_{\text{д}} = i \cdot \rho \cdot \delta \cdot K_{\text{д}}, \quad (2.13)$$

де  $i$  — щільність струму,  $A/m^2$ ;  $\rho$  — питомий опір електроліту,  $Om \cdot m$ ;  $\delta_{me}$  — відстань між робочими поверхнями електродів,  $m$ ;  $K_r$  — коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту за рахунок його газонаповнення;  $\delta$  — товщина діафрагми,  $m$ ;  $K_d$  — коефіцієнт збільшення питомого опору діафрагми за рахунок її пористості і звивистості її пір,  $K_d = \frac{\beta^2}{\alpha}$ . Коефіцієнти  $K_r$  і  $K_d$  приблизно дорівнюють 2,0—2,5. Питомий опір розчину електроліту можна визначити за даними, представленими у табл. 2.4 і 2.5.

Втрати напруги в струмовідводах електролізера і його металевих частинах і контактах складають близько 100 мВ.

*Таблиця 2.4. Питомий опір водних розчинів гідроксиду натрію,  $mOm \cdot m$*

| Температура, °C | Концентрація розчину, % мас. |       |       |       |       |
|-----------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                 | 15                           | 20    | 25    | 30    | 35    |
| 50              | 15,75                        | 15,08 | 15,83 | 17,80 | 19,50 |
| 70              | 11,72                        | 10,88 | 10,88 | 11,66 | 12,00 |
| 75              | 11,62                        | 10,18 | 10,10 | 10,50 | 11,03 |
| 80              | 10,46                        | 9,56  | 9,41  | 9,69  | 10,11 |

*Таблиця 2.5. Питомий опір водних розчинів гідроксиду калію,  $mOm \cdot m$*

| Температура, °C | Концентрація розчину, % мас. |       |       |       |
|-----------------|------------------------------|-------|-------|-------|
|                 | 20                           | 25    | 30    | 35    |
| 50              | 12,50                        | 11,04 | 10,42 | 10,75 |
| 70              | 9,88                         | 8,65  | 8,27  | 8,18  |
| 75              | 9,28                         | 8,20  | 7,75  | 7,72  |
| 80              | 8,82                         | 7,90  | 7,37  | 7,31  |

Зразковий баланс напруги на окремій комірці електролізера ФВ-500 приведений у табл. 2.6 (щільність струму —  $4,25 \text{ кА/м}^2$ , електроліт — 27,2 % розчин КОН).

Таблиця 2.6. Баланс напруги на осередку електролізера ФВ-500 (у дужках зазначений внесок даної складової напруги в загальну напругу, %)

| Напруга, В  | Температура, °С |          |       |        |       |          |
|---|-----------------|----------|-------|--------|-------|----------|
|   | 90              |          | 95    |        | 100   |          |
| $U = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$         | 1,172           | (47,9) % | 1,168 | (49,3) | 1,164 | (49,4) % |
| $\Delta\varphi_{\text{а}} - \Delta\varphi_{\text{к}}$ | 0,888           | (36,3) % | 0,818 | (34,5) | 0,798 | (33,9) % |
| $\Delta U_{\text{ел}} + \Delta U_{\text{д}}$          | 0,286           | (11,7) % | 0,283 | (12,0) | 0,292 | (12,4) % |
| $\Delta U_{\text{мет}}$                               | 0,1             | (4,1) %  | 0,1   | (4,2)  | 0,1   | (4,2) %  |
| $U$   | 2,446           | (100) %  | 2,369 | (100)  | 2,356 | (100) %  |

### 2.3. Матеріальний баланс електролізу води

Відповідно до закону Фарадея при проходженні через електролізер  $I \cdot F$  електрики (96500 А·с/екв., чи 26,8 А·год./екв.) на електродах повинно утворитися по 1 екв. водню і кисню. У дійсності водню і кисню виділяється менше через втрати, що обумовлені розчиненням газів у електроліті з наступним відновленням кисню на аноді й окислюванням водню на катоді, розрядом домішок на електродах, корозією анодів, витоками струму.

У залежності від конструкції і терміну експлуатації електролізера і діафрагми, а також умов роботи вихід за струмом складає 95—99 %.

Розрахунок зроблений для випадку, коли протягом 1 години пропускають струм силою 1 кА, а вихід за струмом дорівнює 98 %, об'єм газів приведений до нормальних умов (температура 0 °С, тиск  $1,01 \cdot 10^5$  Па).

Матеріальний баланс процесу електролітичного розкладання води приведений у табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Матеріальний баланс електролізу води (у розрахунку на 1000 А·год.)

| Найменування потоків | Прихід | Витрати | Втрати |
|----------------------|--------|---------|--------|
| Вода, кг/год.        | 0,336  | 0,3293  | 0,0067 |
| Водень, кг/год.      | —      | 0,0366  | 0,0007 |
| Кисень, кг/год.      | —      | 0,2927  | 0,0060 |

Питому витрату електроенергії постійного струму на одержання 1 м<sup>3</sup> водню і 0,5 м<sup>3</sup> кисню можна визначити для нормальних умов за рівнянням:

$$W = \frac{238QU}{B_c}, \quad (2.14)$$

де  $W$  — питома витрата електроенергії, кВт·год./м<sup>3</sup>;  $U$  — напруга на електролізері, В;  $B_c$  — вихід за струмом, %.

## 2.4. Тепловий баланс електролізера

Електроенергія  $W$ , яка використовується на розкладання води  $W_x$ , і на перетворення в теплоту електролізу  $W_T$ . Для цього випадку рівняння енергетичного балансу:

$$W = I \cdot U \cdot \tau = W_T + W_x, \text{ кВт·год.}, \quad (2.15)$$

де  $I$  — струмове навантаження на електролізері, А;  $U$  — напруга електроліту, В;  $\tau$  — час, год.

Позначимо через  $U_x$  напругу, при якій вся електроенергія перетворюється в хімічну енергію газів, що утворюються. Тоді теплота буде визначатися як:

$$I \cdot U \cdot \tau = I \cdot U_x + W_T.$$

Звідси одержимо:

$$W_T = I \cdot \tau (U - U_x). \quad (2.16)$$

Тепловий ефект процесу спалювання 1 моль  $H_2$  до  $H_2O$  (р) при  $25^\circ C$  складає 287 кДж/моль. Використовуючи цю величину, можна визначити  $U_x$ :

$$U_x = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{287 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,48 \text{ В}. \quad (2.17)$$

Розрахувати величину  $W_T$  можна за рівнянням:

$$W_T = 3,6 \cdot 10^6 I (U - 1,48), \text{ Дж/год}. \quad (2.18)$$

Теплова енергія  $W_T$ , яка витрачається на нагрівання газів, що утворюються, частково випромінюється в навколишнє середовище і затрачається на випар води. Основна частка теплоти, що виділяється, знімається охолодженою водою в холодильнику, через який циркулює електроліт, тим самим забезпечуючи задану температуру електролізу (звичайно близько  $95^\circ C$ ).

Кількість теплоти на випар води розраховуємо з виразу:

$$W_{\text{пар}} = 2,15 \cdot 10^6 \frac{P'}{P - P'} (V_{O_2} + V_{H_2}), \text{ Дж/год.}, \quad (2.19)$$

де  $P'$  — тиск насиченої пари над розчином електроліту, Па;  $P$  — тиск у електролізері, Па;  $V_{O_2}$  і  $V_{H_2}$  — об'єми кисню і водню, що виділилися,  $m^3/\text{год}$ .

Тепловий баланс для електролізера ФВ-500 наведений у табл. 2.8 за такими умовами:

- лінійне навантаження — 8 кА;
- напруга на електролізері — 362,4 В;
- число електролізних комірок — 164;
- кількість одержуваних  $H_2$  — 537,6  $m^3/\text{год}$ .,  
 $O_2$  — 268,8  $m^3/\text{год}$ .

Таблиця 2.8. Тепловий баланс електролізера ФВ-500

| Прихід теплоти                 | ГДж/год. | %    | Витрата теплоти                | ГДж/год. | %    |
|--------------------------------|----------|------|--------------------------------|----------|------|
| Теплота Джоуля-Ленца ( $W_T$ ) | 3,448    | 99,0 | З охолоджуючою водою           | 3,194    | 91,7 |
| З водою                        | 0,035    | 1,0  | З парою води                   | 0,085    | 2,45 |
|                                |          |      | З киснем                       | 0,012    | 0,35 |
|                                |          |      | З воднем                       | 0,024    | 0,7  |
|                                |          |      | Втрати в навколишнє середовище | 0,168    | 4,8  |
| Всього:                        | 3,483    | 100  | Всього:                        | 3,483    | 100  |

## 2.5. Технологічна схема електролізу води

Технологічна схема електролізу води включає: вузол готування електроліту; стадію очищення води на механічному і іонообмінному фільтрах; відділення електролізу із системами охолодження і циркуляції електроліту, регулювання рівня електроліту і підтримки рівного тиску газів в комірці; стадії сушки й очищення водню та кисню.

На рис. 2.1 приведена технологічна схема одержання водню і кисню електролізом води.

Робочий розчин електроліту готують розчиненням твердого лугу з барабанів 1 у баці 2. Отриманий розчин направляють у ємність 3 для коректування концентрації лугу і подають у електролізер 21. Для послаблення корозії сталі в електроліт вводять 2—3 кг/м<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Вода, очищена від механічних домішок на фільтрі 4, направляється послідовно в колони 6, 7, заповнені катіоно- і аніонообмінною смолою відповідно, де проводиться глибоке очищення від домішок, і самопливом надходить у збірник 9, звідки насосом перекачується в живильний бак 10 і через промивник газу подається в електролізер 21.

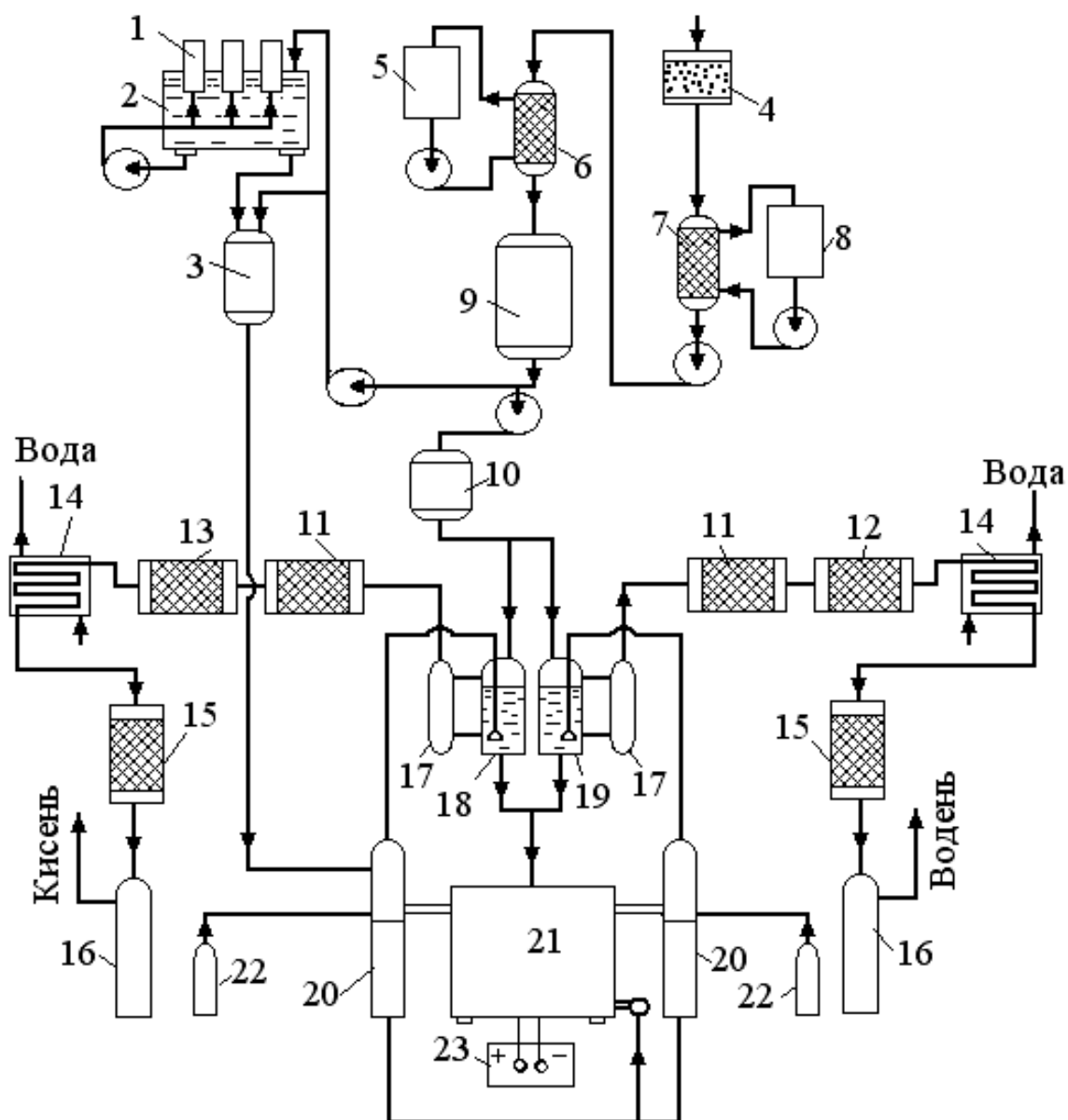


Рис. 2.1. Технологічна схема одержання водню і кисню електролізом води: 1 — барабани з лугом; 2 — бак-розчинник; 3 — ємності; 4 — фільтр для очищення води від механічних домішок; 5 — ємність для кислотного регенераційного розчину; 6, 7 — іонообмінні колони; 8 — ємність для лужного регенераційного розчину; 9 — збірники очищеної води; 10 — живильний бак; 11 — фільтри для очищення газів від лужного туману; 12 — апарат для каталітичного очищення водню; 13 — апарат домішок водню і кисню; 14 — холодильники газів; 15 — осушувачі газів; 16 — ресивери водню і кисню; 17 — клапанні регулятори тиску газів; 18, 19 — кисневий і водневий промивачі газів; 20 — розділові колони; 21 — електролізер; 22 — балони з азотом для продувки електролізера; 23 — перетворювач струму

Водень і кисень, що утворюються в процесі електролізу, у колонках 20 відокремлюються від циркулюючого розчину електроліту і надходять у промивачі — регулятори тиску газів 18 і 19, у яких гази охолоджуються і відмиваються від луку.

З промивачів газу направляються через клапанні регулятори тиску 17 споживачу. При необхідності електролізні газу піддають додатковому очищенню. На насадкових фільтрах 11, заповнених скляною ватою, газу очищують від лужного туману. Очищення водню від домішки кисню проводять у контактному апараті 12 на нікель-алюмінієвому чи нікель-хромовому каталізаторах при 100—130 °С. Очищення кисню від домішки водню здійснюють у контактному апараті 13, заповненому платинованим азбестом, платиною, нанесеною на оксид алюмінію, чи гопкаліптом. Очищені газу подають у холодильники 14 і після охолодження передають на сушку в осушувальні колони 15, заповнені силікагелем чи оксидом алюмінію. Осушені газу через ресивери 16 направляють споживачам.

Електролітичний водень повинний відповідати наступним вимогам: вміст  $H_2$  — не менше 99,7 % об., вміст  $O_2$  — не більше 0,3 % об., вологість газу не більше  $25 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> (при атмосферному тиску). Електролітичний кисень повинен містити не більше 0,7 % об. водню.

Іонообмінні смоли в колонах з фільтрами 6 і 7 піддають періодичної регенерації. Катіонообмінну смолу в колоні 6 промивають 5—10%-вим розчином соляної кислоти з ємності 5, а аніонообмінну в колоні 7, 5—10%-вим розчином луку з ємності 8.

Виробництво водню і кисню електролізом води характеризується високим рівнем автоматизації. Відділення електролізу оснащено приладами для автоматичного контролю і регулювання процесу, а також системою ручного блокування. Струмове навантаження регулюється в залежності від заданої продуктивності. Подача охолодженої води здійснюється автоматично, при цьому параметром, за яким виконується регулювання, є температура



в різних точках електролізера. При відхиленні рівня електроліту від регламентованих норм відбувається автоматичне відключення електролізера. Автоматичне відключення можливо також при підвищенні тиску газів, збільшенні температури електроліту і зниженні чистоти одного з газів. Останнє здійснюється сигналом від автоматичних газоаналізаторів, що безупинно контролюють якість електролізних газів.

## 2.6. Електроліз води під тиском

У процесі електролізу з  $1 \text{ м}^3$  води утворюється  $1242 \text{ м}^3 \text{ H}_2$  і  $621 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ . Ця обставина дозволяє збільшити тиск електролізних газів приблизно в 1800 разів і тим самим істотно спростити технологічну схему за рахунок виключення з неї газгольдерів і компресорів.

Тиск в електролізних камерах зменшує напруга електролізу і відповідно знижується витрата електроенергії. Залежність напруги на окремій комірці електролізера від тиску при різній щільності струму представлена на рис. 2.2.

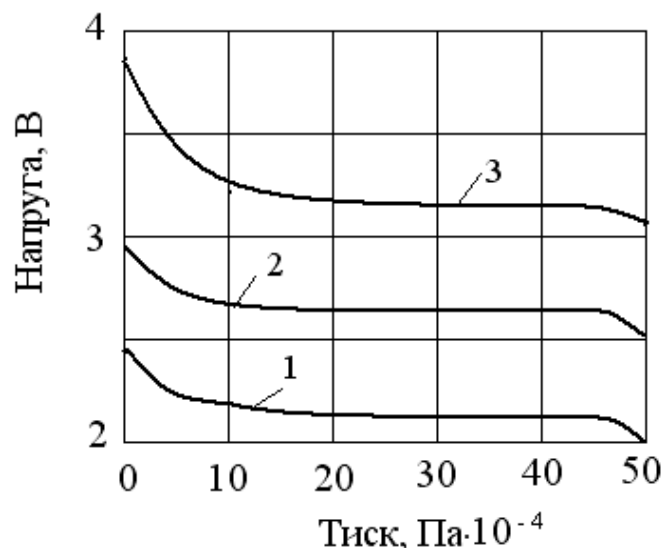


Рис. 2.2. Залежність напруги на окремій комірці електролізера від тиску газів при різній щільності струму,  $\text{кА/м}^2$ : 1—2,5; 2—5,0; 3—10,0

Оборотні потенціали електродів і напруга розкладання при підвищенні тиску повинні зростати:

|                              |     |       |       |       |
|------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| $P$ , МПа                    | 0,1 | 1,0   | 10,0  | 100,0 |
| $\Delta U_p$ , В (при 80 °С) | 0   | 0,052 | 0,104 | 0,156 |

Зростання напруги розкладання пояснюється залежністю від тиску значень електродних потенціалів через зміну розчинності газів. При зміні тиску від  $P_1$  до  $P_2$  значення оборотного електродного потенціалу змінюється для катода на величину:

$$\Delta \varphi_k = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,H_2}}{P_{1,H_2}}, \quad (2.20)$$

для анода на величину:

$$\Delta \varphi_a = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,O_2}}{P_{1,O_2}}, \quad (2.21)$$

а для теоретичної напруги розкладання на величину:

$$\Delta U_p = \Delta \varphi_a - \Delta \varphi_k = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,O_2}^{1/2} \cdot P_{2,H_2}}{P_{1,O_2}^{1/2} \cdot P_{1,H_2}}. \quad (2.22)$$

Однак, інші складові балансу напруги при електролізі під тиском істотно зменшуються, що в результаті приводить до зниження напруги електролізу з ростом тиску в електролізері.

Експлуатація електролізера при підвищеному тиску дозволяє підвищити техніко-економічні показники процесу електролізу води за рахунок збільшення робочої температури і зменшення газонаповнення розчину електроліту.

Збільшення робочої температури сприяє зниженню перенапруги виділення газів на аноді і катоді, а також скороченню втрат напруги на подолання електричного опору електроліту і діафрагми. Разом з тим підвищення температури підсилює корозію електродів

і інших деталей електролізера і веде до прискороного зносу діафрагми. Тому на практиці електроліз проводять при тиску 1—3 МПа, що дозволяє підвищити робочу температуру до 120—160 °С.

Економічна доцільність проведення електролізу при тиску, що не перевищує 1—3 МПа, заснована також на тому, що вартісні витрати на стискання газів з ростом тиску знижуються. Так, витрати на стискання від 1 до 10 МПа приблизно дорівнюють витратам при стисканні від 0,1 до 1,0 МПа.

Підвищення тиску газів у електролізері більше 3 МПа вимагає спеціальних конструкцій електролізера, прокладок, систем регулювання тиску газів.

На рис. 2.3 представлена схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізерах, що працюють під тиском.

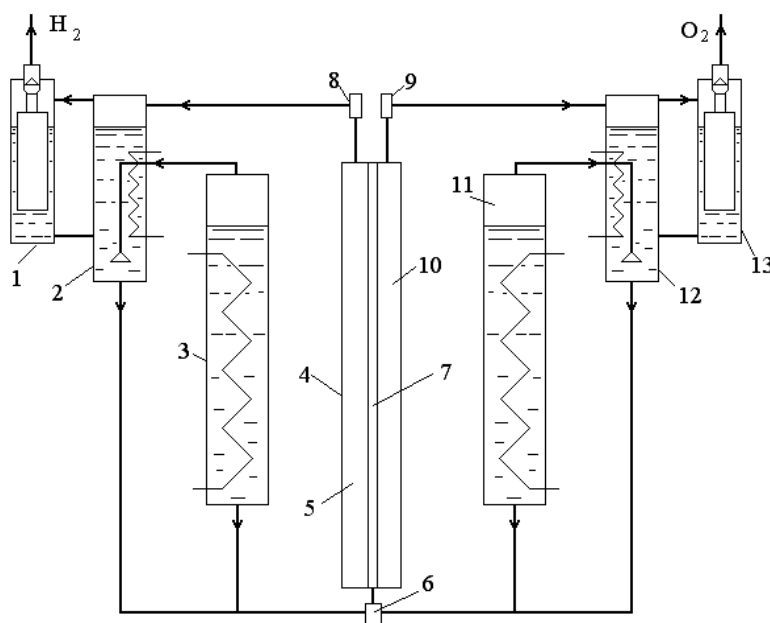


Рис. 2.3. Схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізері: 1 — регулятор тиску водню; 2 — промивач водню; 3 — холодильник католіту; 4 — електролізер; 5 — катодний простір; 6 — живильний канал; 7 — діафрагма; 8 — водневий газовий канал; 9 — кисневий газовий канал; 10 — анодний простір; 11 — холодильник аноліту; 12 — промивач кисню; 13 — регулятор тиску кисню

Регулювання тиску газів за цією схемою здійснюється в такий спосіб. При виникненні різниці тиску газів рівень рідини в регуляторах 1, 13 і промивачах 2, 12 одного з газів (який має більший тиск) знижується, а іншого підвищується. Голчастий клапан в одному з регуляторів відкриває вихід у ресивер 14, 15 для газу, що має підвищений тиск, і закриває вихід газу в іншому регуляторі. У такому положенні клапани залишаються до моменту вирівнювання тиску обох газів у регуляторах і промивачах.

Тиск у електролізері, за описаною системою регулювання, підтримується відповідно до газу (водню чи кисню), що має більший тиск у споживаючій мережі, при цьому скидання газу в атмосферу виключено. Дана система проста у виконанні й обслуговуванні, забезпечує достатню точність регулювання, надійна.

При необхідності підтримки постійної різниці тиску на лініях відводу кисню і водню встановлюють пружинні перепускні клапани.

## **2.7. Конструкції електролізерів для електролізу води**

Електролізери для одержання водню і кисню відрізняються один від одного за способом включення електродів, за устроєм корпусу, за способом поділу газів, а також за тиском газів, що одержуються. За способом включення електродів електролізери поділяються на монополярні і біполярні. Монополярні електролізери включають комплект монополярних електродів (анодів і катодів), електрично з'єднаних паралельно. Біполярні електролізери містять набір біполярних електродів, що поміщені між монополярними електродами. У цьому випадку біполярні електроди включені послідовно. Біполярні електроди характеризуються тим, що в них одна сторона працює як анод, а інша є катодом. За устроєм корпусу та способом поділу газів електролізери під-

розділяються на ящикові і фільтр-пресні. На рис. 2.4 представлені схеми монополярних електролізерів ящикового типу.

На рис. 2.5 наведені схеми біполярних електролізерів ящикового і фільтр-пресного типів. У електролізерів ящикового типу кожен електрод оснащений дзвоном, розміщеним над електродом, у який збирається газ, що утворюється.

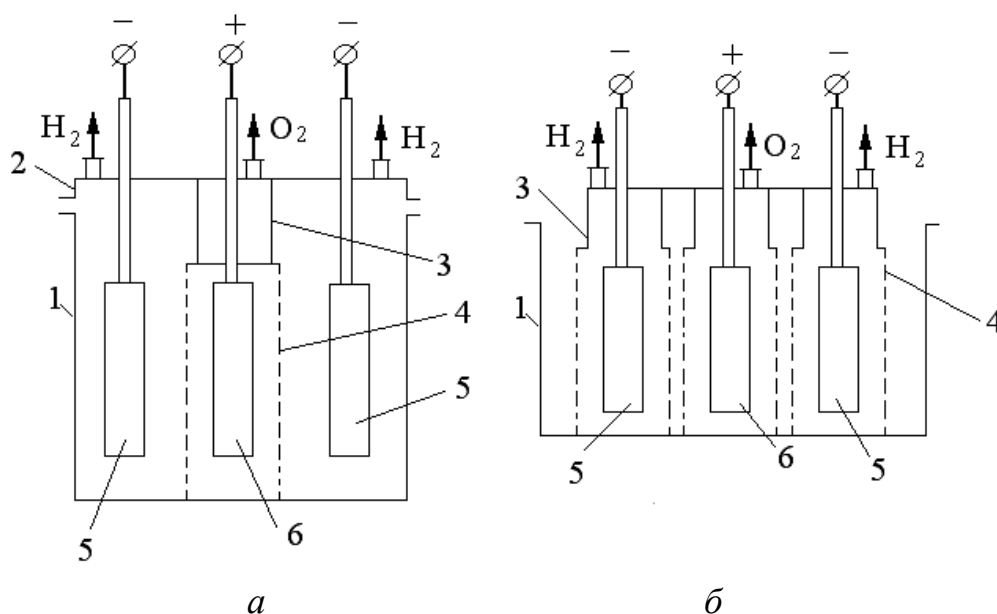


Рис. 2.4. Схема монополярного електролізера ящикового типу з герметичною кришкою (а) і з відкритим корпусом (б): 1 — корпус електролізера; 2 — кришка; 3 — резервуар для збору газу; 4 — діафрагма; 5 — катоди; 6 — анод

Електролізери фільтр-пресного типу містять електролітичні комірки, у яких анодний і катодний простори розділені діафрагмою чи іонообмінною мембраною. Електролізери з комбінованим способом поділу газів оснащені дзвонами і діафрагмами.

Для одержання водню і кисню експлуатуються біполярні фільтр-пресні електролізери наступних типів: ФВ-500, СЕУ-4М, СЕУ-20, СЕУ-40, ЕФ-12/6-10, ЕФ-24/12-10, БЕУ-250.

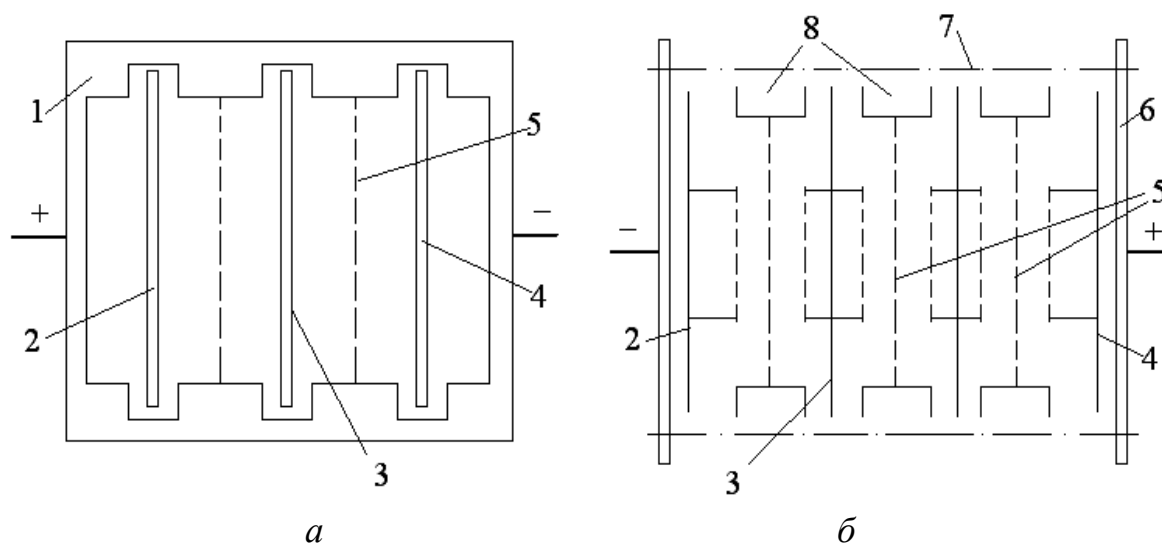


Рис. 2.5. Схеми біполярних електролізерів ящикового (а) і фільтр-пресного типу (б): 1 — корпус електролізера; 2 — анод; 3 — біполярний електрод; 4 — катод; 5 — діафрагма; 6 — стяжна плита; 7 — стяжний болт; 8 — рама діафрагми

Електролізер ФВ-500 (рис. 2.6) розрахований на роботу під атмосферним чи невеликим надлишковим тиском. Число комірок у електролізері ФВ-500 складає 164, вони розраховані на навантаження 11 кА. Продуктивність електролізера за воднем складає близько  $750 \text{ м}^3/\text{год.}$ , за киснем —  $375 \text{ м}^3/\text{год.}$  Схема комірки електролізера ФВ-500 представлена на рис. 2.7. Комірка включає біполярні електроди, що складаються із суцільного сталевого листа ( $1,65 \times 23 \text{ м}$  товщина  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ), до якого по обидва боки прикріплені через анкерні стрижні сталеві перфоровані аркуші. Анодну сторону біполярного електрода покривають шаром нікелю товщиною близько 100 мкм. Катодну сторону піддають пікоструминній обробці. В електролізері забезпечується циркуляція електроліту в комірці і відвід пухирців газу з зони електролізу.

У середній частині електролізера розташована середня камера, призначена для охолодження циркулюючого електроліту. Всі електролітичні комірки електролізера і середня камера збираються в комплект і стягаються чотирма болтами.

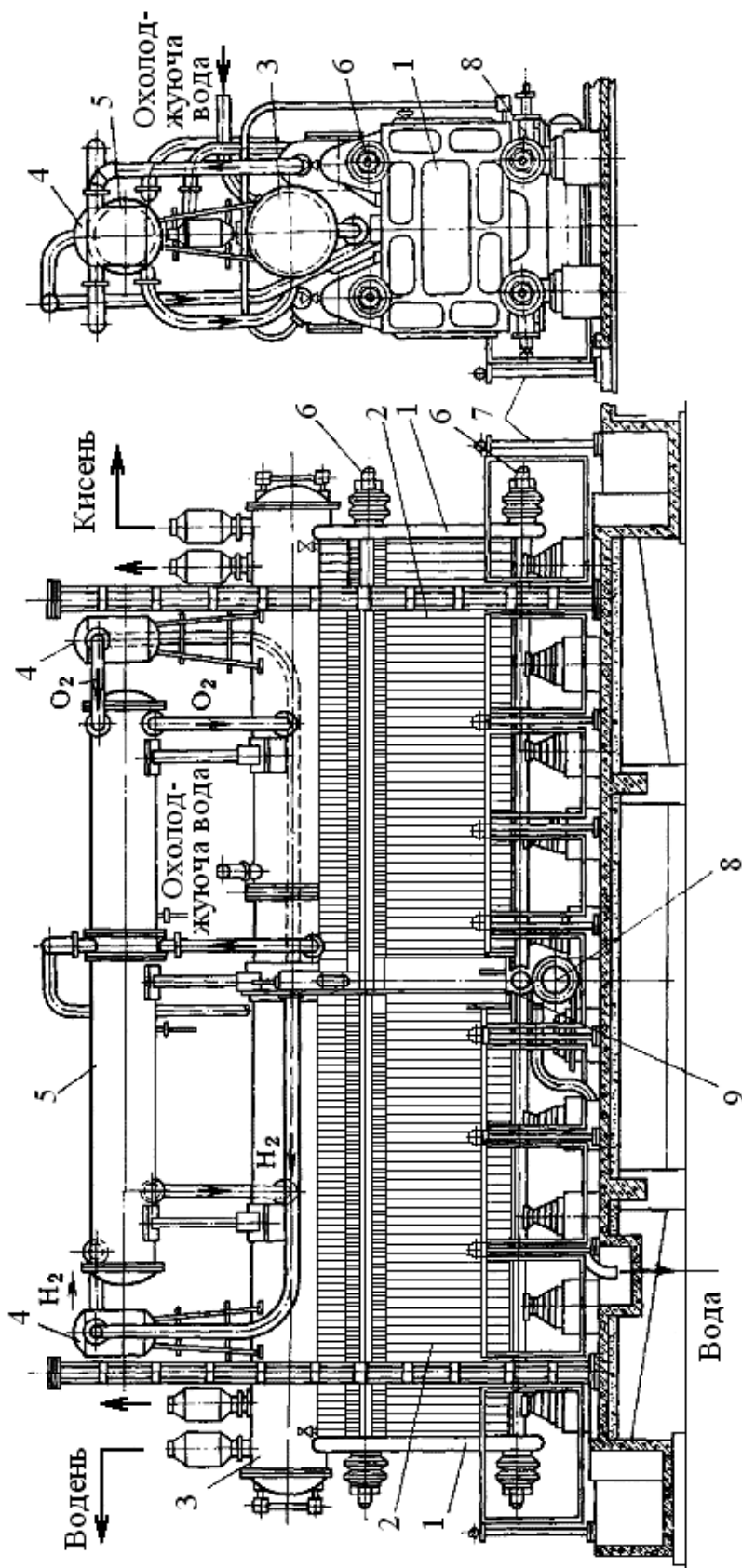


Рис. 2.6. Електролізер ФВ-500: 1 — торцеві плити; 2 — комірки електролізерів; 3 — газозбірники; 4 — пастки бризів електроліту; 5 — холодильники газів; 6 — стяжні болти; 7 — огородження; 8 — фільтр електроліту; 9 — середня камера

За тиском газів, що одержуються, електролізери можна розділити на пристрої, які працюють при атмосферному тиску, і пристрої, що дозволяють одержувати гази з тиском 1—4 МПа.

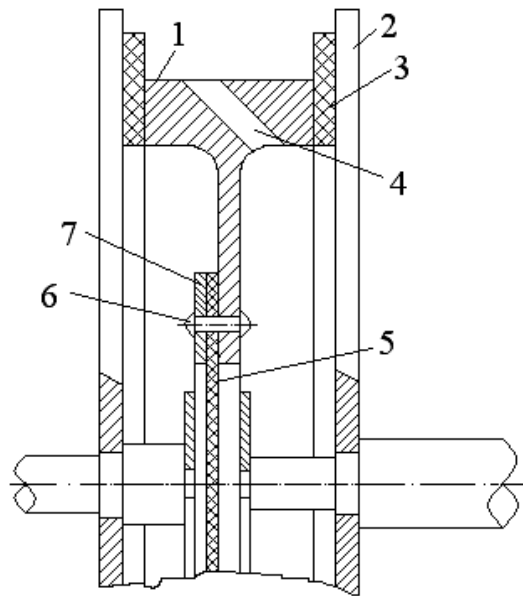


Рис. 2.7. Кріплення діафрагми в електролізері ФВ-500: 1 — рама діафрагми; 2 — біполярний електрод; 3 — паронітова прокладка; 4 — канал для виходу газів; 5 — діафрагма; 6 — заклепка; 7 — накладка

З метою зменшення втрат напруги в розчині електроліту за рахунок зниження його газонаповнення розроблено цілий ряд конструкцій електродів: електроди з виносними робочими елементами — сітчасті, перфоровані чи просічні, подвійні електроди — перфоровані чи просічні, жалюзійні, пластинчасті й ін. У промисловості найбільше поширення одержали біполярні електроди фільтр-пресного типу із виносними робочими елементами.

У процесі роботи електроліт, що містить пухирці газів, що виділяються, піднімається нагору. З верхньої частини електролізної комірки гази, захоплюючи за собою рідину, надходять по штуцерах у газові канали електролізера. Частина електроліту, що містить менше газових пухирців і має велику щільність, направ-



ляється до нижньої частини комірки між основним і виносними аркушами, сприяючи циркуляції електроліту в комірці.

Електроліт, захоплений газами в канали, відокремлюється від них і самопливом направляється в холодильники середньої камери. Охолоджений електроліт фільтрується, змішується з водою, що надходить на розкладання, і направляється в живильний канал електролізера. У такий спосіб здійснюється природна зовнішня циркуляція електроліту.

Найбільше промислове поширення в закордонних країнах одержали електролізери фірм «Де Нора», «Демаг», «Лурги». Деякі характеристики електролізерів цих фірм у порівнянні з вітчизняними електролізерами приведені в табл. 2.6.

**Таблиця 2.6. Характеристики електролізерів фільтр-пресного типу для одержання водню і кисню**

| Електролізер                                       | Навантаження, кА | Напруга на комірці, В | Щільність струму, кА/м <sup>3</sup> | Витрата електроенергії, кВт·год./м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> | Число комірок, шт. |
|--|------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|--------------------|
| Електролізери, які працюють при атмосферному тиску |                  |                       |                                     |  |                    |
| ФВ-500   | 7,5—11,0         | 2,15—2,39             | 2,5—3,7                             | 5,6  | до 164             |
| «Де Нора» (Італія)                                 | 1—10             | 2,12—2,16             | —                                   | 4,8—4,9  | 10—100             |
| «Демаг» (ФРН)                                      | 0,15—8,5         | 2,0—2,1               | —                                   | 4,45—4,5   | 50—100             |
| ТЕ (ФНР)   | 2,4—3,0          | 2,12—2,16             | —                                   | 4,8—4,9  | —                  |
| Електролізери, які працюють при підвищеному тиску  |                  |                       |                                     |  |                    |
| ЕФ   | 0,61             | 2,3                   | 1,56                                | 5,6  | 50—100             |
| БЕУ-250  | 6,0              | 2,05—2,08             | 2,0                                 | 4,9—5,0  | 100                |

Технічна характеристика деяких електролізерів, що випускають в Росії для електролізу води, надана в табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Технічна характеристика деяких електролізерів в Росії

| Показники                         | СЕУ-4М | СЕУ-20 | СЕУ-40 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| Сила струму, А                    | 330    | 1000   | 1000   |
| Напруга, В                        | 72     | 100    | 200    |
| Тиск, МПа                         | 1      | 1      | 1      |
| Температура, °С                   | 80±5   | 85±5   | 85±5   |
| Потужність, м <sup>3</sup> /год.: |        |        |        |
| водню                             | 4      | 20,5   | 41     |
| кисню                             | 2      | 10,25  | 20,5   |
| Габаритні розміри, мм:            |        |        |        |
| довжина                           | 1700   | 2400   | 4100   |
| ширина                            | 610    | 1060   | 1060   |
| висота                            | 830    | 1780   | 1780   |
| Маса електролізера, кг            | 1290   | 4720   | 7435   |

## 2.8. Електролізери для роботи під тиском

Електролізери СЕУ фільтр-пресного типу розраховані для роботи під тиском 1 МПа. Вони відрізняються невеликою рушійною силою циркуляції електроліту. Електролізери типу ЕФ експлуатуються при тиску 1—1,5 МПа. Чистота одержуваного водню досягає 99,8 %, кисню — 99,6 %.

Електролізер БЕУ–250 має конструкцію, що включає шість автономних блоків на навантаження 1 кА. Така конструкція дозволяє відключати і ремонтувати окремий блок без зупинки усього електролізера.

Електролізер Зданського-Лонца, призначений для роботи під тиском 3—4 МПа, розроблений фірмою «Лурги» (ФРН). Конструкція комірки електролізера Зданського-Лонца представлена на рис. 2.8.

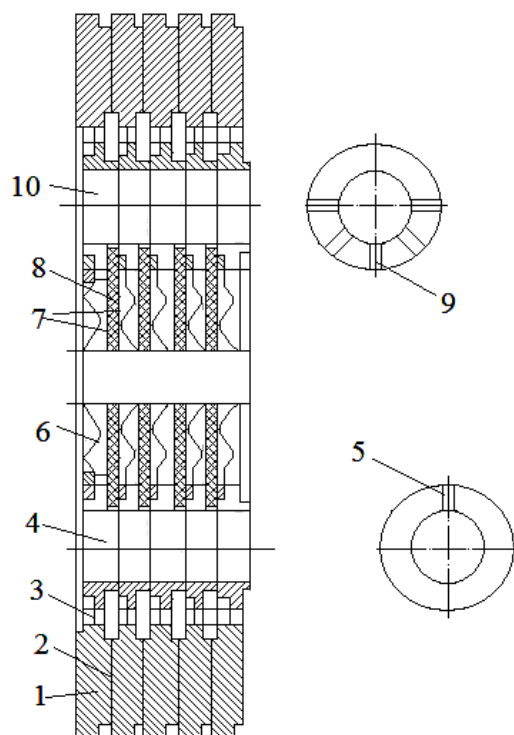


Рис. 2.8. Схема електролізної комірки електролізера Зданського-Лонца: 1 — рама діафрагми; 2 — прокладка; 3 — отвір у гофрованому електроді; 4 — живильний канал; 5 — канал для подачі електроліту в комірку; 6 — гофрований електрод; 7 — електродна сітка; 8 — азбестова діафрагма; 9 — канали для відводу газів з електролізних комірок; 10 — газовий канал

Електролізер Зданського-Лонца містить внутрішні канали для збору газів і для розподілу циркулюючого електроліту і живильної води. У цьому електролізері застосована примусова циркуляція електроліту за допомогою відцентрового насоса. Електролізні комірки включають гофровані електроди з нікельованої сталі, на які поміщені електродні сітки. Термін служби діафрагми досить високий за рахунок того, що вона затиснута між електродними сітками.

Відомі також і інші конструкції електролізерів для одержання водню і кисню — з пористими і полімерними діафрагмами та іонообмінними мембранами.

## 2.9. Технологія одержання важкої води

Електрохімічні методи одержання важкої води засновані на фракціонуванні ізотопів водню в процесі його електрохімічного розряду. У результаті розходження потенціалів виділення ізотопів водню протій утворюється з більшою швидкістю, ніж дейтерій. Це призводить до нагромадження дейтерію в електроліті. Розподіл дейтерію між газовою і рідкою фазою характеризується коефіцієнтом поділу:

$$\alpha = \frac{C}{C'} \cdot \frac{1 - C'}{1 - C}, \quad (2.23)$$

де  $C$  і  $C'$  — концентрації дейтерію в розчині електроліту й у газовій фазі, молярні частки.

На значення коефіцієнту поділу впливає цілий ряд факторів: матеріал катода і стан його поверхні, катодний потенціал, температура процесу, добавки в електроліті й ін.

Залежність  $\alpha$  від матеріалу катода при температурі  $75\text{ }^\circ\text{C}$  ілюструється наступними даними:

| Матеріал катода   | $\alpha$  |
|-------------------|-----------|
| Fe                | 6,9 — 7,6 |
| Ni                | 4,0 — 6,5 |
| Pt                | 4,7 — 7,6 |
| Pt (платинований) | 3,4 — 4,7 |

При електролізі розчину КОН з використанням сталевого катода коефіцієнт поділу залежить від температури в такий спосіб:

|                             |      |      |     |     |     |
|-----------------------------|------|------|-----|-----|-----|
| $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | 15   | 25   | 50  | 75  | 97  |
| $\alpha$                    | 12,7 | 10,6 | 8,6 | 7,1 | 5,8 |

Концентрування важкої води може бути здійснене як за періодичним методом, так і за безупинною технологічною схемою.

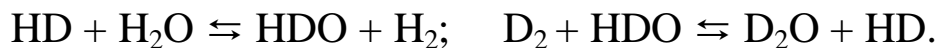
У періодичному процесі електроліт збагачується важкою водою і настає момент, коли відносний вміст дейтерію в катодному газі перевищує його вміст у вихідному електроліті. У цьому випадку економічно доцільним стає повернення катодного газу в процес шляхом спалювання його і повернення отриманої води в електроліт.

В умовах промислового виробництва важкої води застосовують безупинні методи, у яких енерговитрати істотно нижче, ніж у періодичному процесі. Безупинний процес заснований на використанні східчастого каскаду електролізерів. Перша ступінь каскаду включає фільтр-пресні електролізери, у яких як електроліт використовують 26 % розчин гідроксиду калію. У процесі електролізу з електролізерів виділяються кисень і водень, а також випаровується вода, збагачена  $D_2O$ . Цю воду конденсують і направляють у електролізери другого ступеню каскаду. Другий ступінь каскаду включає менше число електролізерів, ніж перший, тому що для їхнього живлення використовується тільки вода, що відноситься з електролітичними газами з першого ступеню каскаду. Водень, отриманий у електролізерах першого і другого ступенів каскаду, передають споживачу.

Третій ступінь каскаду включає ще менше число електролізерів, ніж другий. Для живлення електролізерів цього ступеню використовують конденсат другого ступеню. Газоподібний водень, що утворюється на третьому ступені, містить значні кількості дейтерію. Тому для зниження питомих витрат електроенергії на виробництво важкої води водень третього ступеню направляють на спалювання. Отриману при цьому воду знову повертають на живлення каскаду. Питомі витрати електроенергії в цьому випадку істотно нижчі, ніж при періодичному методі, однак все ж таки досить великі.

Замість спалювання збагаченого дейтерієм водню використовують метод вилучення важкої води, заснований на каталітич-

ному ізотопному обміні між парами води і збагаченим дейтерієм воднем (КІО). За даним методом при контакті водню, збагаченого дейтерієм, з парами води встановлюється рівновага:



КІО здійснюють у кілька ступенів. З метою підвищення швидкостей реакції КІО в систему вводять каталізатори — кістяковий нікель і нікель, нанесений на оксиди алюмінію чи хрому.

Метод вилучення важкої води, заснований на сполученні каталітичного ізотопного обміну з фазовим ізотопним обміном (ФІО). На відміну від попереднього методу, цей метод дозволяє знизити витрату пари на процес, тому що замість стадії конденсації пари з парогазової суміші, що виходить зі ступеню, і випару конденсату використовують ФІО, що відбувається між водою, яка містить меншу кількість дейтерію, і парами води. У даному випадку перехід дейтерію в рідку фазу здійснюється без конденсації пари.

На рис. 2.9 наведена принципова схема концентрування важкої води з використанням ФІО.

Електролітичні гази з першої ступеню каскаду електролізерів 1 надходять у холодильники 2. Конденсат з холодильників 2 направляється в колону ФІО 3 другого ступеню каскаду. Охолоджений водень першого ступеню надходить у колону ФІО першого ступеню, сюди ж подається вихідна вода. У колону фазового ізотопного обміну другого ступеню каскаду направляється також водень, збагачений дейтерієм, із другого ступеню каскаду електролізерів.

Вода з колони ФІО другого ступеню надходить у каскад електролізерів другого ступеню, а водень передається в колону ФІО першого ступеню. Водень після ФІО в першому ступеню надходить споживачу, а вода — у каскад електролізерів першого ступеню. Вода, збагачена  $\text{D}_2\text{O}$ , виводиться з холодильника третього ступеню каскаду електролізерів.

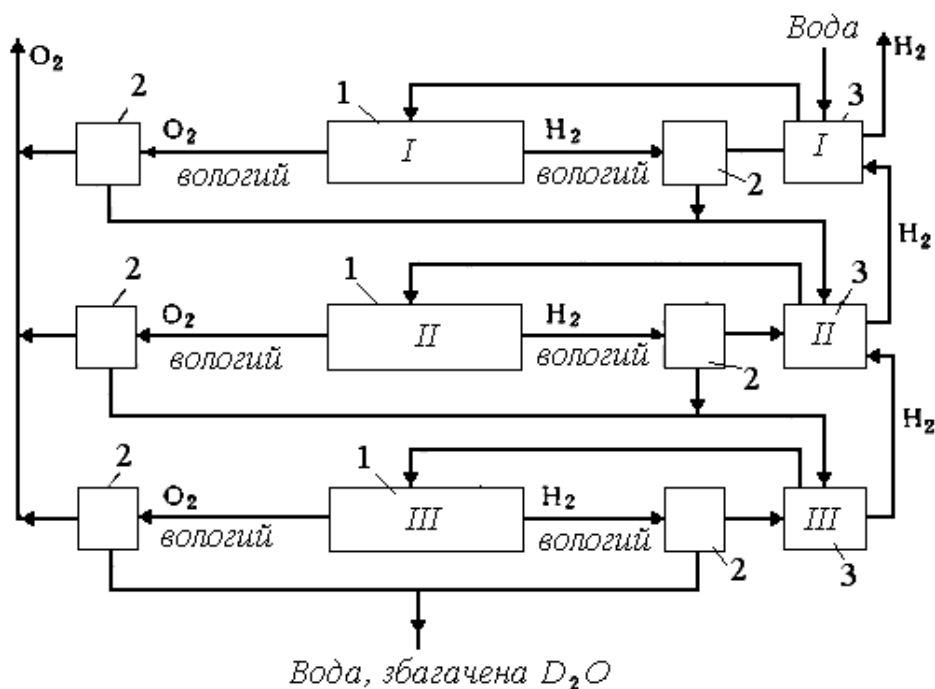


Рис. 2.9. Принципова схема установки для концентрування важкої води: 1 — ступеню електролізу (I—III); 2 — холодильники; 3 — ступеню фазового каталітичного обміну (I—III)

Для першого ступеню каскаду використовують фільтр-пресні електролізери ФВ-500, «Де Нора» і ін. Для стадій кінцевого концентрування застосовують електролізери, що відрізняються низьким питомим об'ємом електроліту на одиницю струмового навантаження, що дозволяє скоротити запас важкої води.

## 2.10. Напрямки удосконалення процесу електролізу води

Незначна частка електролітичного водню в загальному обсязі його виробництва обумовлена високою витратою електроенергії на електроліз. Однак сучасний рівень розвитку електрохімічного методу одержання водню робить цей метод досить економічним для виробництва невеликих кількостей водню, до якості якого пред'являються підвищені вимоги.

Основні задачі, що стоять перед дослідниками, які займаються удосконаленням технології електролізу води, полягають у зниженні питомих витрат електричної енергії на одержання цільових продуктів, у збільшенні одиничної потужності електролізерів, у зниженні питомих капітальних вкладень для організації великого виробництва електролітичного водню. Для удосконалення процесу можуть бути використані наступні напрямки:

- активування поверхні електродів каталітичними добавками з метою зниження перенапруги на електродах;
- виконання електродів з оксидів чи металів їхніх сумішей, які забезпечать нормальну експлуатацію електродів при високих температурах;
- підвищення робочої температури процесу електролізу; підвищення тиску в електролізері; застосування нових конструкційних і захисних матеріалів.

Одним зі шляхів інтенсифікації процесу електролізу є використання твердих електролітів. Електроліз водяної пари з такими електролітами при температурі 800—1000 °С може бути здійснений при щільності струму до 30 кА/м<sup>2</sup> і напрузі близько 1,3 В. Як твердий електроліт у даному випадку застосовуються оксиди металів (ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Використання твердого полімерного електроліту, що включає перфторвуглецевий полімер з іоноактивними сульфогрупами, дозволяє знизити робочу температуру до 150 °С, при цьому при щільності струму близько 20 кА/м<sup>2</sup> напруга складає 1,6—1,75 В.

Безсумнівний практичний інтерес представляє комбінований метод одержання водню, що включає електроліз з утворенням на катоді водню, а на аноді — визначеного хімічного продукту, що піддається в наступному термічному розкладанню. Анодний процес у даному випадку повинен протікати при менш позитивному потенціалі, ніж реакція виділення кисню. Проведення процесу за комбінованим методом дозволяє знизити напругу і витрату електроенергії в основному за рахунок зменшення теоретичної напруги



розкладання, а в деяких випадках і за рахунок зниження перенапруги виділення водню й омічного спадання напруги.

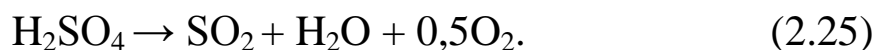
У результаті термічного розкладання анодного продукту одержують вихідну сполуку, що знову використовують на стадії електролізу.

Для одержання водню запропонований ряд процесів, заснованих на різних термоелектрохімічних циклах. Як приклад розглянемо сульфатно-кислотний цикл.

На першій стадії цього циклу проводять електроліз розчину сульфатної кислоти, при цьому як катод використовують нержавіючу сталь, стійку в сульфатній кислоті, а як анод — пористий графіт. В анодну камеру подають розчин сульфатної кислоти і діоксид сірки, через катодну камеру циркулюють розчин сульфатної кислоти. Сумарна реакція, що має місце на стадії електролізу, описується наступним рівнянням:



Друга стадія циклу включає термічне розкладання сульфатної кислоти, отриманої на стадії електролізу, з утворенням діоксиду сірки:



Електроліз ведуть при температурі 60 °С, підтримуючи щільність струму близько 1 кА/м<sup>2</sup>. Концентрація сульфатної кислоти на вході в електролізер 245 кг/м<sup>3</sup>, на виході — 600—900 кг/м<sup>3</sup>. У таких умовах напруга складає 1,15 В, витрата електроенергії — 2,8 кВт·год./м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> (у 1,5—2,0 рази менше, ніж при електролізі лужних розчинів). Публікуються патенти винаходів відносно створення електролізерів, в яких виробляється суміш водню та кисню, що подається на форсунку для спалювання цієї суміші в процесі зварювання матеріалів.

### **Питання для самоперевірки**

1. Які ізотопи мають водень і кисень?
2. Пригадайте фізичні властивості водню і кисню
3. Для чого необхідні водень, кисень, дейтерій, важка вода?
4. Для чого обмежують вміст хлоридів і інших домішок в електроліті?
5. За якими реакціями відбувається процес одержання водню, кисню і важкої води?
6. Порівняйте питомий опір NaOH і KOH.
7. Які вузли має технологічна схема електролізу води?
8. Яким чином здійснюється очистка електролітичних водню і кисню?
9. Вимоги до якості продуктів електролізу води.
10. Особливості електролізу води під високим тиском.
11. Пригадайте схему системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізері.
12. Які типи електролізерів Вам відомі?
13. Що таке ФЮ та КЮ?
14. Які напрямки удосконалення технології електролізу води Вам найбільш цікаві та перспективні?

### 3. ТЕХНОЛОГІЯ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ В ДІАФРАГМЕННОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРІ

#### 3.1. Властивості та застосування хлору й гідроксидів натрію та калію

Хлор при нормальних умовах — це газ жовто-зеленого кольору з задушливим запахом. Рідкий хлор — прозора рідина бурштинового (янтарного) кольору. При атмосферному тиску і температурі  $-34,05\text{ }^{\circ}\text{C}$  хлор переходить у рідкий стан, а при температурі  $-101,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  — замерзає.

При охолодженні водного розчину хлору або вологого газоподібного хлору до температури нижче, ніж  $9,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , утворюються жовті кристали гідрату хлору  $\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

При взаємодії хлору із солями амонію чи аміаком утворюється трихлорид азоту  $\text{NCl}_3$ , який є вибуховою речовиною. Суміш хлору з воднем, при вмісті останнього від 5,8 до 88,5 % об., вибухонебезпечна. Гранично допустима концентрація (ГДК) хлору у виробничих приміщеннях складає  $1\text{ мг/м}^3$ . Газоподібний хлор у невеликих концентраціях подразливо діє на верхні дихальні шляхи і слизисті оболонки очей, при підвищених концентраціях може викликати набряк легень і загальне отруєння організму. Так, при вмісті в повітрі  $3\text{ г/м}^3$  хлору, кілька вдихів приводять до летального результату.

Розчини гідроксидів натрію і калію прозорі чи фарбовані у залежності від вмісту домішок, без запаху, можуть містити хлориди, сульфати і карбонати лужних металів. При попаданні на шкіру і слизисті оболонки очей викликають хімічні опіки. Гранично допустима концентрація аерозолів 100 %-го  $\text{NaOH}$   $0,5\text{ мг/м}^3$ .

Водень, що може попадати в атмосферу виробничого приміщення через зливальний пристрій діафрагменних електролізерів і

кінцеві частини (кишені) електролізерів із ртутним катодом, несе туман розчину електроліту і тому володіє слабким подразливим впливом.

Для одержання розчинів гідроксидів лужних металів і хлору та водню використовують електроліз водних розчинів хлоридів натрію чи калію.

Існують три основних електрохімічних способи виробництва цих продуктів, що відрізняються технологічною схемою і конструкцією електролізерів. У першому способі застосовують електролізери з катодом зі сталеві сітки чи перфорованого отворами тонкого сталевого листа і фільтруючою діафрагмою, що розділяє катодний та анодний простори. В другому способі використовують електролізери з ртутним (амальгамним) катодом. У третьому — електролізери зі сталевими сітчастими або листовими катодами і поділяючої катодний та анодний простори катіонообмінною мембраною.

Аноди в першому і другому способах виготовляють з титанового листа чи сітки зі спеціальним покриттям поверхні з оксидів металів, які прискорюють анодну реакцію. Іноді, особливо в електролізерах із ртутним катодом, аноди роблять із графіту. У електролізерах з іонообмінними мембранами застосовують металеві електроди.

Для електролізу хлористоводневої кислоти використовують електроди з графіту та діафрагму з полівінілхлориду.

Хлор як побічний продукт утворюється при виробництві натрію і магнію електролізом розплаву хлоридів металів.

Хлор використовують у виробництві полімерів і розчинників, хімічних засобів захисту рослин, органічних і неорганічних дезінфікуючих засобів, каталізаторів хлорорганічного синтезу, напівпровідників, синтетичних миючих засобів, барвників, пластифікаторів. Він застосовується в целюлозно-паперовій промисловості для відбілювання, у гірничорудній — для хлорування руд, у кольоровій металургії — у процесах очищення розчинів і

виділення з них коштовних компонентів, у комунальному господарстві — для знезаражування питної води та стічних вод. Хлор рідинний вищого гатунку містить об'ємну частку  $\text{Cl}_2$  не менше 99,8 %, води не більше 0,01 % мас, трьохлористого азоту не більше 0,002 % мас. і осаду не більше 0,015 % мас. Споживачам рідинний хлор доставляють в спеціально обладнаних залізних цистернах, контейнерах ємністю 800  $\text{дм}^3$ , балонах малого та середнього об'єму. Транспортується рідинний хлор залізничним, водним та автомобільним транспортом.

Розчини гідроксидів лужних металів необхідні для одержання синтетичних волокон, пластичних мас, миючих засобів, добрив. Чисті розчини гідроксиду калію використовують для заповнення акумуляторних батарей. Хлор після скраплення може транспортуватися на будь-які відстані залізничними цистернами, контейнерами й у балонах.

Водень використовують, як правило, на місці виробництва в процесах гідрування органічних продуктів, синтезу хлориду водню, для одержання водяної пари. Споживачам доставляють концентровані (42—50 %) розчини гідроксидів натрію і калію.

Потреби в хлорі і розчинах гідроксидів лужних металів постійно зростають, тим самим викликаючи розширення виробництва цих продуктів і обумовлює необхідність удосконалювання технології їх одержання.

### **3.2. Сировина для одержання хлору й гідроксидів натрію та калію**

Сировиною хлориду натрію є: тверда кам'яна сіль та озерна сіль, що знаходиться в соляних озерах у вигляді донних відкладень. Як сировину можливо використовувати природні підземні розсоли, а також морську чи океанську воду. Сировинним джерелом хлориду калію є мінерали сильвініт  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  і карна-

літ  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При виділенні із сильвініту хлориду калію залишається хлорид натрію, що теж може служити сировиною для одержання розчинів гідроксиду натрію.

Для одержання розчину хлориду лужного металу привізну озерну сіль або добуту шахтним способом кам'яну сіль розчиняють у наземних розчинниках.

У ряді випадків сирий розсіл виготовляють під землею, розчиняючи кам'яну сіль. Для цього в спеціально пробурену шпару насосом подають воду для розчинення хлориду натрію, який виводять на поверхню.

Для одержання розчину хлориду калію, очищеного від хлориду натрію, використовують різну розчинність хлоридів калію і натрію в залежності від температури (рис. 3.1).

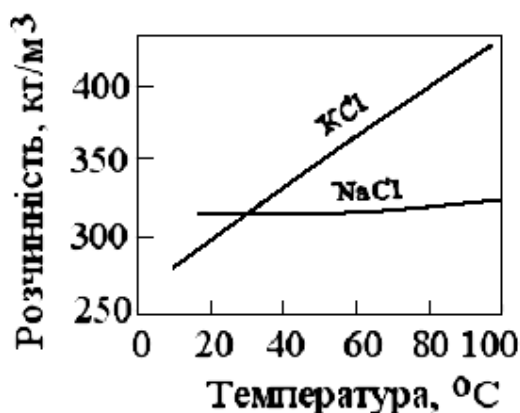


Рис. 3.1. Залежність розчинності хлоридів натрію і калію від температури

Видно, що розчинність хлориду калію менша ніж хлориду натрію при температурі нижче  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , а при більш високій температурі навпаки. Тому сильвініт розчиняють при температурі близько  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , фільтрують, очищаючи від суспензій, охолоджують, осаджуючи кристали хлориду калію, що відокремлюють від маточника, сушать і використовують надалі для готування розчину хлориду калію.

### 3.3. Теоретичні основи процесу електролізу хлоридів лужних металів

При електролізі хлоридів протікає реакція:



На аноді відбувається утворення хлору, на сталевому катоді виділяється водень, а на ртутному — розряджається іон лужного металу й утворюється амальгама — сплав натрію чи калію з ртуттю.

Схема діафрагменного електролізера з фільтруючою діафрагмою представлена на рис. 3.2.

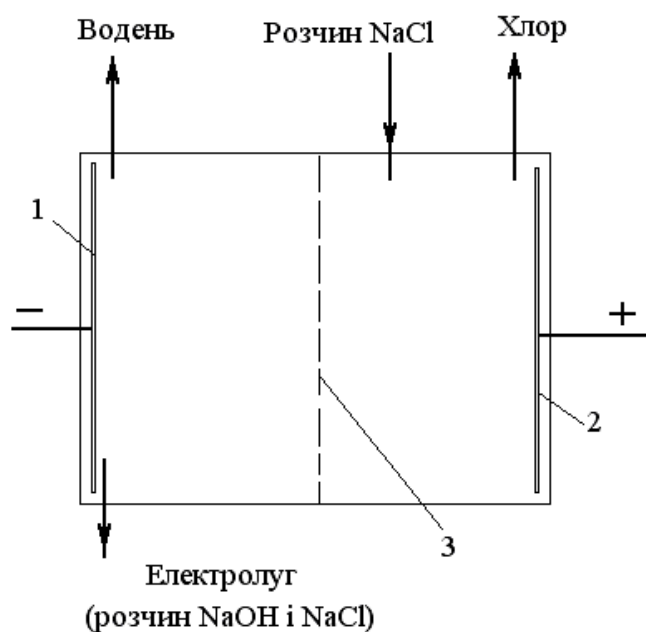
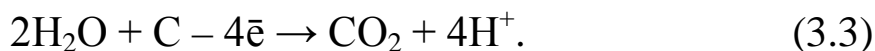


Рис. 3.2. Схема діафрагменного електролізера для одержання гідроксиду натрію: 1 — катод; 2 — анод; 3 — діафрагма

В анодну частину електролізера подають розчин хлориду металу. Цей розчин фільтрується через діафрагму в катодний простір, звідки виводиться. На аноді протікає реакція окислювання іонів хлору а також побічні реакції, головна з яких є розряд молекул води:



На графітовому аноді за рахунок окислювання вуглецю виходить  $\text{CO}_2$ :



На катоді йде виділення водню, регенеруються гідроксид-іони, що з іонами натрію утворюють гідроксид лужного металу:



Гідроксид-іони, що несуть негативні заряди, під дією градієнта електричного потенціалу прагнуть до анода і, проникаючи в анодну зону, підвищують рН аноліту, сприяючи прискоренню побічних реакцій і взаємодії хлору з анолітом.

Для зменшення проникнення гідроксид-іонів в анодний простір і придушення побічних реакцій на аноді й в аноліті встановлюють діафрагму між анодним і катодним простором. При цьому швидкість руху гідроксид-іонів у діафрагмі буде визначатися трьома складовими:

$$v_{\text{OH}^-} = v_{\text{мігр}} + v_{\text{диф}} - v_{\text{пот}} \quad (3.6)$$

де  $v_{\text{OH}^-}$  — швидкість переміщення гідроксид-іонів у напрямку анода, м/с;  $v_{\text{мігр}}$  — складова швидкості, обумовлена міграцією іонів під дією електричного поля;  $v_{\text{диф}}$  — дифузійна складова швидкості (градієнт концентрації між катодом та анодом);  $v_{\text{пот}}$  — швидкість потоку розчину, що перешкоджає переміщенню гідроксид-іонів до анода.

Кількість гідроксид-іонів, що переноситься через  $1 \text{ м}^2$  діафрагми, можна характеризувати в електричних одиницях щільністю струму:

$$i_{\text{OH}^-} = v_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot F \quad (3.7)$$

де  $i_{\text{OH}^-}$  — щільність струму іонів гідроксилу в діафрагмі,  $\text{А/м}^2$ ;



$C_{\text{OH}^-}$  — концентрація гідроксид-іонів у діафрагмі, моль/м<sup>3</sup>;  $F$  — постійна Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>.

З урахуванням складових рівняння (3.7) можна записати:

$$i_{\text{OH}^-} = \nu_o C_{\text{OH}^-} F \frac{d\varphi}{dx} + \nu_o RT \left( -\frac{dC_{\text{OH}^-}}{dx} \right) - \nu_{\text{прот}} C_{\text{OH}^-} F \quad (3.8)$$

чи

$$i_{\text{OH}^-} = U_o F \frac{d\varphi}{dx} + \nu_o RT \left( -\frac{dC_{\text{OH}^-}}{dx} \right) - \nu_{\text{прот}} C_{\text{OH}^-} F, \quad (3.9)$$

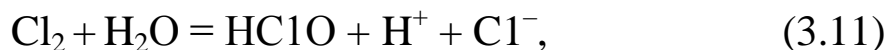
де  $\nu_o$  — швидкість міграції іонів при градієнті електричного потенціалу 1 В/м;  $d\varphi/dx$  — градієнт електричного потенціалу в діафрагмі, В·м<sup>-1</sup>;  $R$  — універсальна газова постійна, Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $T$  — абсолютна температура, К;  $dC_{\text{OH}^-}/dx$  — градієнт концентрації гідроксид-іонів у діафрагмі, моль/м<sup>3</sup>;  $U_o$  — рухливість гідроксид-іона при градієнті електричного потенціалу, В/м.

Гідроксид-іони, що пішли з католіту через діафрагму в аноліт, там нейтралізуються. Щільність струму, яка корисно використовувалася на одержання гідроксиду лужного металу, виведеного з електролізера, буде дорівнювати  $i - i_{\text{OH}^-}$ , а вихід за струмом гідроксиду складе:

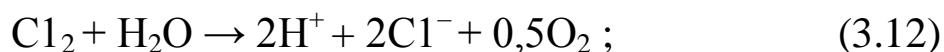
$$B_c = \frac{i - i_{\text{OH}^-}}{i} \cdot 100. \quad (3.10)$$

Таким чином, щільність струму гідроксид-іонів у діафрагмі залежить від градієнта електричного потенціалу і концентрації гідроксид-іонів у ній і від швидкості протитоку аноліту, тобто залежить від товщини діафрагми і концентрації гідроксиду лужного металу в католіту.

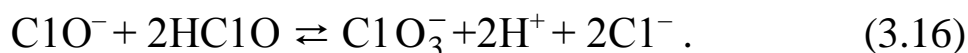
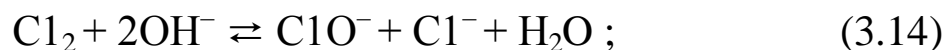
В аноліті відбувається гідроліз хлору:



утворення кисню:



а також реакції:



Останні три реакції протікають з помітною швидкістю, коли температура аноліту складає 90—100 °С, а концентрація хлориду лужного металу перевищує  $4 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> та при  $\text{pH} \geq 4$ .

Вихід за струмом хлору з урахуванням побічних процесів на аноді і розчинення хлору в електроліті складе:

$$B_{\text{сх}} = 1 - \frac{i_{\text{к}}}{i} - \frac{i_{\text{х}}}{i} , \quad (3.17)$$

де  $i_{\text{к}}$  — питома щільність струму на аноді, що витрачається на виділення кисню чи вуглекислого газу, А/м<sup>2</sup>;  $i_{\text{х}}$  — питома швидкість розчинення хлору в аноліті, А/м<sup>2</sup>.

Природно, що посилення проникнення гідроксид-іонів з католіту в аноліт веде до прискорення розчинення хлору, утворенню гіпохлорит-іонів, а при підвищених рН аноліту — хлорат-іонів.

Гіпохлорит-іони і хлорат-іони, які фільтруються з потоком розчину в католіт, забруднюють його, знижуючи якість розчинів, які одержуються.

Оптимальними умовами електролізу хлоридів з одержанням гідроксидів натрію і калію є такі, при яких гідроксид-іони не проникають в аноліт, а нейтралізуються в діафрагмі іонами водню, хлорнуватистою кислотою і розчиненим молекулярним хлором, який фільтрується з анолітом через діафрагму. Цілком запобігти проникненню гідроксид-іонів в аноліт тільки за рахунок зустрічної фільтрації розчину неможливо, тому що в міру збільшення швидкості фільтрації буде зростати швидкість дифузійного переносу:

$$v_{\text{диф}} = (v_o \cdot R \cdot T / F) (-\ln C_{\text{ОН}^-} / dx), \quad (3.18)$$

у зв'язку зі скороченням товщини дифузійного шару в міру витіснення гідроксид-іонів з діафрагми. Тому сума швидкостей міграції і дифузії гідроксид-іонів у діафрагмі завжди більше швидкості протитоку і щільність струму гідроксид-іонів більше нуля.

Якщо нейтралізація гідроксид-іонів здійснюється в діафрагмі поблизу її анодної сторони, товщина діафрагми мінімальна, а її дифузійний опір буде використано для зменшення потоку гідроксид-іонів.

Для нейтралізації гідроксид-іонів у діафрагмі на границі з анолітом необхідно, щоб потік гідроксид-іонів дорівнював потоку нейтралізуючих речовин, тобто щоб виконувалася рівність  $i_{\text{ОН}^-} = i_{\text{нейтр}}$ , де  $i_{\text{нейтр}}$  — сумарний потік іонів  $\text{H}^+$ , молекул  $\text{HClO}$  і  $\text{Cl}_2$ . Тому що хлорнуватиста кислота утворюється в результаті розчинення хлору в аноліті, а іони водню як при розчиненні хлору, так і при розряді молекул води на аноді, то  $i_{\text{нейтр}} = i_{\text{хр}} + i_{\text{кис.}}$ , а щільність струму нейтралізації:

$$i_{\text{нейтр}} = (1 - V_{\text{сх}}) \cdot i. \quad (3.19)$$

Рівняння для мінімальної товщини діафрагми може бути записане у вигляді:

$$\delta_{\text{min}} = K_1 / i_{\text{пір}}, \quad (3.20)$$

де  $K_1$  — коефіцієнт, що залежить при заданому виході за струмом від температури і концентрації одержуваного розчину гідроксиду;  $i_{\text{пір}}$  — щільність струму в порах діафрагми,  $\text{A}/\text{м}^2$ .

$$i_{\text{пір}} = \frac{i}{\alpha} \cdot \beta^2, \quad (3.21)$$

де  $\alpha$  — пористість діафрагми;  $\beta$  — коефіцієнт звивистості пір.

Мінімальна товщина діафрагми знижується пропорційно росту щільності струму, зростає з підвищенням температури і підвищенням концентрації гідроксиду в католіту.

Якщо товщина реальної діафрагми перевищує значення  $\delta_{\min}$  при прийнятих умовах електролізу, то анодний і катодний виходи за струмом (без врахування кислотності живильного розсолу) визначаються в основному побічними анодними процесами:

$$V_{\text{ск}} = V_{\text{сх}} = 1 - 2C_{\text{к}} = 1 - i_{\text{к}} / i, \quad (3.22)$$

де  $C_{\text{к}}$  — вміст кисню чи діоксиду вуглецю у хлорі, об'ємні частки.

Якщо товщина реальної діафрагми менше, ніж  $\delta_{\min}$ , то буде зниження виходу за струмом хлору і гідроксиду металу, зниження концентрації хлору в анодному газі, забруднення розчину католіти хлористими сполуками.

При достатній товщині діафрагми підвищення температури повинне приводити до підвищення виходу за струмом хлору і гідроксиду металу, а зниження концентрації хлориду до зменшення виходу за струмом.

У табл. 3.1 наведені залежності виходу за струмом хлору  $V_{\text{сх}}$ , втрат струму на розчинення хлору  $V_{\text{срх}}$  і на виділення на аноді кисню  $V_{\text{ск}}$  при одержанні розчину гідроксиду натрію з концентрацією 120 кг/м<sup>3</sup> (щільність струму електролізу 3000 А/м<sup>2</sup>) від температури.

Таблиця 3.1. Залежність виходу за струмом хлору від температури

| Вихід            | Температура, °С |       |       |       |       |
|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|                  | 30              | 60    | 70    | 80    | 90    |
| $V_{\text{сх}}$  | 0,895           | 0,922 | 0,949 | 0,955 | 0,978 |
| $V_{\text{срх}}$ | 0,082           | 0,054 | 0,024 | 0,013 | —     |
| $V_{\text{ск}}$  | 0,013           | 0,024 | 0,027 | 0,032 | —     |

На рис. 3.3 надано вплив щільності струму електролізу на вихід за струмом гідроксиду. Вихід за струмом при заданій щільності струму зі збільшенням концентрації гідроксиду спочатку трохи зростає, тому що зменшується протока аноліту через діафрагму і відповідно влучення в неї розчиненого хлору й іонів водню.

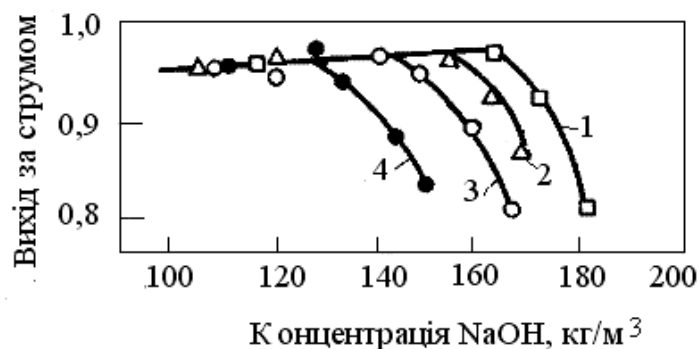


Рис. 3.3. Залежність виходу за струмом від концентрації одержуваного розчину гідроксиду натрію при температурі електролізу 94 °C і щільності струму, кА/м<sup>2</sup>: 1—4; 2—3; 3—2; 4—1

Потім, після досягнення деякої критичної концентрації гідроксиду в католіту, товщина діафрагми виявляється недостатньою, і настає різке падіння виходу за струмом гідроксиду через проникнення гідроксид-іонів в аноліт і прискореного розчинення хлору в аноліті.

При збільшенні товщини діафрагми чи підвищенні щільності струму електролізу, що еквівалентно збільшенню товщини, відбувається зростання граничної концентрації гідроксиду, перевищення якої призводить до різкого падіння виходу за струмом.

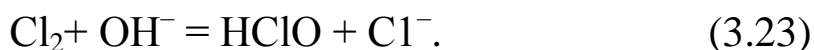
Граничні концентрації гідроксиду натрію в католіту при даній щільності струму і температурі електролізу 95 °C наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Граничні концентрації NaOH для діафрагм різної товщини

| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup> | Гранична концентрація гідроксиду натрію, кг/м <sup>3</sup> при товщині діафрагми, мм |      |     |     |
|-------------------------------------|--|------|-----|-----|
|                                     | 2,5  | 2,65 | 2,8 | 3,2 |
| 1,0                                 | 130  | 135  | —   | 140 |
| 2,0                                 | 148  | 150  | 155 | 170 |
| 3,0                                 | 158  | 162  | 170 | 190 |
| 4,0                                 | 170  | 178  | —   | 125 |

Утворення хлорнуватистої кислоти і гіпохлорит-іонів у діафрагменних електролізерах може відбуватися в просторово розділених зонах.

Так, при  $\text{pH} < 4$  гіпохлорит-іони практично не утворюються і між гідроксид-іонами і розчиненим хлором протікає реакція:



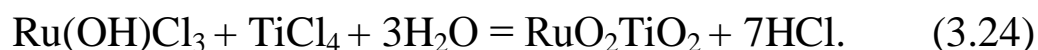
При більш високих значеннях  $\text{pH}$  утворюються гіпохлорит-іони та хлор-аніони.

Особливо доцільне підкислення живильного розсолу при застосуванні діафрагм, що мають неоднорідності. У цьому випадку на окремих ділянках швидкість фільтрації може істотно перевищувати швидкість фільтрації на інших ділянках. При цьому на ділянках зі зниженою швидкістю фільтрації гідроксид-іони будуть проникати в аноліт і брати участь переважно в реакції утворення  $\text{HClO}$ . На ділянках з підвищеною фільтруємістю хлорнуватиста кислота буде через діафрагму в католіт, реагуючи з гідроксид-іонами з утворенням гіпохлорит-іонів.

Нейтралізація в аноліті гідроксид-іонів хлоридом водню, що вводить в живильний розсіл, виключає утворення хлорнуватистої кислоти і приводить до підвищення катодного виходу за струмом гідроксиду й анодного виходу за струмом хлору.

В залежності від щільності струму, концентрації хлорид-іона в аноліті і  $\text{pH}$  може змінюватися вихід за струмом хлору, а також склад анодного газу і частка струму, що витрачається на виділення кисню. В електролізерах з фільтруючою діафрагмою використовують графітові аноди чи аноди з титановим покриттям. Графітові аноди готують зі штучного графіту. Для цього із суміші нафтового коксу, антрациту і кам'яновугільної смоли спочатку спресовують аноди потрібної форми, звичайно у виді прямокутних плит, обпалюють їх у печах при  $1100\text{—}1200\text{ }^\circ\text{C}$  і потім після просочення пеком проводять графітизацію при температурі  $2500\text{—}2700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Титанові аноди з титанового листа, перфорованого отворами, або з робочою поверхнею, виконаної з титанових прутків, виготовляють у такий спосіб. Спочатку знежирюють титанову основу. Потім протравляють поверхню титану в 25 %-вій хлороводневій або 56 %-вій сульфатній кислоті при температурі 80—90 °С. Перед протравленням може застосовуватися дробеметна обробка поверхні титану. Після протравляння титанову основу промивають водою, сушать при 30—40 °С і потім на суху поверхню титану наносять водяний розчин  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  і  $\text{TiCl}_4$ . Після висушування розчину на поверхні титану аноди нагрівають до 400—470 °С. При цьому поверхня покривається добре зчепленим з нею твердим розчином оксидів титану і рутенію за наступною сумарною реакцією:



У сучасних конструкціях діафрагменних хлорних електролізерів використовують титанові аноди з покриттям із твердого розчину оксидів рутенію і титану (ОРТА). Можливо також застосування анодів з титану з платиновим гальванічним покриттям (ПТА).

На рис. 3.4 і 3.5 представлені поляризаційні криві і вихід за струмом кисню на анодах з різних матеріалів, що характеризують істотну залежність поляризації і складу газу від матеріалу електрода і складу розчину.



Рис. 3.4. Залежність потенціалу анодів у розчині хлориду натрію з концентрацією 300 кг/м³ при температурі 90 °С від щільності струму: 1 — ОРТА; 2 — платинований титан при рН < 3; 3 — графіт і платинований титан при рН > 3



Рис. 3.5. Вихід за струмом кисню в залежності від рН розчину NaCl при щільності струму  $2 \text{ кА/м}^2$  і температурі  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ : 1 — ОРТА; 2 — платинований титан

На рис. 3.6 показано вплив кислотності електроліту на швидкість руйнування графітового аноду. Видно, що зі збільшенням кислотності швидкість руйнування графітового аноду зменшується.

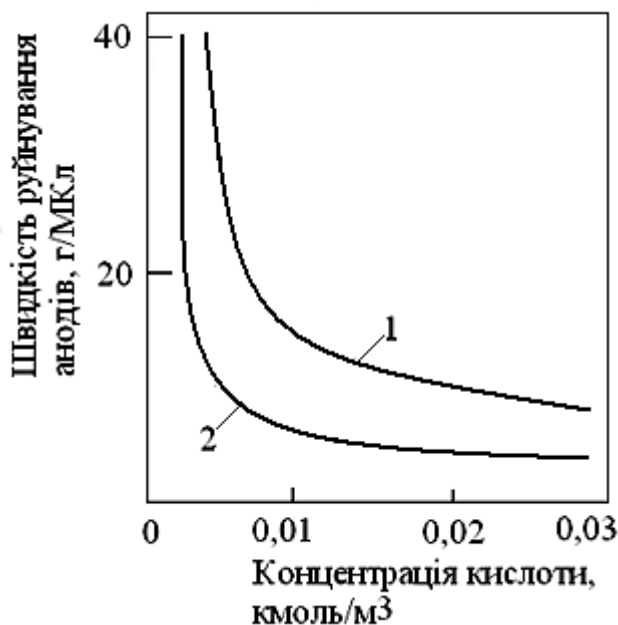


Рис. 3.6. Вплив кислотності розчину хлориду натрію на швидкість руйнування графітового аноду: 1 — новий графітовий анод; 3 — графітовий анод, що був у роботі



Особливо великий вплив може зробити рН розчину. Так, при рН розчину  $> 3$  збільшується потенціал ПТА через зміну складу оксидів на поверхні анода. Зі збільшенням рН зростає швидкість побічних процесів на електроді. Для виявлення впливу величини рН на виділення на аноді хлору і кисню розглянемо формули для потенціалу розряду хлорид-іонів і молекул води. Для реакції розряду хлорид-іонів  $\text{Cl}^- - e^- \rightarrow 0,5\text{Cl}_2$ :

$$\varphi_i = \varphi_{0,x} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_x^{1/2}}{\alpha_{\text{Cl}^-}} + a_x + b_x \ln i_x. \quad (3.25)$$

Для реакції розряду молекул води  $\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ :

$$\varphi_i = \varphi_{0,k} + \frac{RT}{2F} \ln (P_k^{1/2} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^2) + a_k + b_k \ln i_k, \quad (3.26)$$

де  $\varphi_i$  — потенціал анода при щільності струму  $i$ ;  $\varphi_{0,x}$ ,  $\varphi_{0,k}$  — стандартні потенціали електродних реакцій розряду іонів хлору і молекул води;  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  і  $\alpha_{\text{H}^+}$  — активність іонів хлору і водню в розчині;  $P_x$  і  $P_k$  — парціальні тиски хлору і кисню над розчином при електролізі;  $a_x$  і  $a_k$ ,  $b_x$  і  $b_k$  — константи рівняння Тафеля для розряду іонів хлору і виділення кисню;  $i_x$  і  $i_k$  — парціальні щільності струму розряду іонів хлору і молекул води.

Прирівнявши праві частини рівняння (3.25) і (3.26) і провівши перетворення, одержимо:

$$i_k = k_1 \cdot k_2 \left( \frac{P_x}{\alpha_{\text{Cl}^-}^2 P_k^{1/2} \alpha_{\text{H}^+}} \right)^{RT/2Fb_k} \cdot i_x^{b_x/b_k}, \quad (3.27)$$

де  $k_1 = [\exp(a_x - a_k)]^{1/b_k}$ ;  $k_2 = [\exp(\varphi_{0,x} - \varphi_{0,k})]^{1/b_k}$ .

Рівняння (3.27) зв'язує швидкість розряду молекул води на аноді з параметрами електролізу і типом анода. Якщо врахувати, що щільність струму виділення хлору близька до щільності струму електролізу, можна записати:

$$i_{\text{к}} = k \left( \frac{P_{\text{х}}}{\alpha_{\text{Cl}^-}^2 P_{\text{к}}^{1/2} \alpha_{\text{H}^+}} \right)^{RT/2Fb_{\text{к}}} \times i_{\text{х}}^{b_{\text{х}}/b_{\text{к}}}, \quad (3.28)$$

де  $k = k_1 \cdot k_2$ .

Таким чином, швидкість виділення кисню на аноді залежить від активності іонів водню в розчині, зменшуючись зі зростанням їхньої активності. Зниженню виділення кисню повинне сприяти зростання активності хлорид-іонів у розчині.

Залежність швидкості виділення кисню від щільності струму буде для даного електрода визначатися співвідношенням коефіцієнтів  $b$  у рівнянні Тафеля для розряду хлорид-іонів і молекул води. Вміст кисню в анодному газі буде визначатися рівнянням:

$$C_{\text{O}_2} = \frac{i_{\text{к}}}{2i_{\text{х}}} = \frac{k}{2} \left( \frac{P_{\text{х}}}{\alpha_{\text{Cl}^-} P_{\text{к}}^{1/2} \alpha_{\text{H}^-}} \right)^{RT/2Fb_{\text{к}}} \times i_{\text{х}}^{(b_{\text{х}}-b_{\text{к}})/b_{\text{к}}}, \quad (3.29)$$

де  $C_{\text{O}_2}$  — об'ємна частка кисню в газі.

Напруга розкладання визначається складом розчинів аноліту і католіту, а також температурою і складає для промислових умов 2,0—2,1 В. Вона може бути розрахована за рівнянням:

$$U_{\text{р}} = K' + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{х}}^{1/2} \alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{Cl}^-} P_2^{1/2}}, \quad (3.30)$$

де  $K' = \varphi_{0\text{х}} - \frac{RT}{F} \ln K_w$ ;  $\varphi_{0\text{х}}$  — стандартний потенціал хлорного електрода при температурі електролізу, В;  $K_w$  — іонний добуток води при температурі електролізу, кмоль,  $2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_{\text{OH}^-}$  — концентрація (активність) гідроксиду в католіту, кмоль·м<sup>-3</sup>;  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  — концентрація (активність) хлорид-іонів в аноліті, кмоль·м<sup>-3</sup>;  $P_{\text{х}}$  — парціальний тиск хлору над розчином, Па;  $P_2$  — парціальний тиск водню над розчином, Па.

Анодна поляризація для оксидно-рутенієвих анодів:

$$\Delta\varphi_a = 0,026 + 6,3 \cdot 10^{-5} T \cdot \lg(i \cdot 10^{-4}), \quad (3.31)$$

де  $i$  — щільність струму, А/м<sup>2</sup>.

Величина катодної поляризації при виділенні водню на маловуглецевій сталі, яку звичайно використовують для виготовлення катодів у хлорних діафрагменних електролізерах, може бути оцінена за рівнянням (при 90 °С):

$$\Delta\varphi_k = 0,37 + 0,1 \lg(i \cdot 10^{-4}). \quad (3.32)$$

Для врахування газонаповнення аноліту вводять поправочний коефіцієнт:

$$\Delta U'_{\text{ел}} = \Delta U_{\text{ел}} \cdot K_{\Gamma}. \quad (3.33)$$

Коефіцієнт газонаповнення зв'язаний з конструкцією електролізера і може бути обчислений за формулою:

$$K_{\Gamma} = 1 / (1 - 1,665 \Gamma). \quad (3.34)$$

Величину  $\Gamma$  розраховують за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{1,15 \cdot 10^{-3} \cdot k_t i h_x}{1,15 \cdot 10^{-3} k_t i h_x + v_e \delta_M \cdot 10^4}, \quad (3.35)$$

де  $h_x$  — висота рівня, де визначають газонаповнення в електролізері, м;  $v_e$  — лінійна швидкість електроліту у вихідному потоці м·с<sup>-1</sup>;  $k_t$  — температурне виправлення (складає 2,09 при 80 °С, 3,06 — при 90 °С, 4,2 при 95 °С, 7,25 при 100 °С). Швидкість циркуляції в сучасних діафрагменних монополярних хлорних електролізерах знаходиться в межах 0,25—0,30 м·с<sup>-1</sup>.

Розрахунок  $U'_{\text{ел}}$  для випадку, коли висота електродів складає 1 м, відстань між анодом і діафрагмою — 0,11 м, при 90 °С.

Для аноліта, що містить 280 кг/м<sup>3</sup> хлориду натрію, дає при щільності струму 1100 А/м<sup>2</sup> — 0,378 В і 0,382 В — при 1450 А/м<sup>2</sup> ( $K_{\Gamma}$  складає 1,248 і 1,273 відповідно).

При практичних розрахунках для електролізерів, що працюють на гідроксиду натрію, може бути використана формула:

$$\Delta U_g = 0,128 \cdot i \cdot \delta, \quad (3.36)$$

Сумарне спадання напруги в контактах може бути прийнято рівним 50—100 мВ. Спадання напруги в електродах розраховується за законом Ома або визначається експериментально.

У табл. 3.3 наведений баланс напруги хлорного діафрагменного електролізера БГК-100 (температура електролізу 90 °С, товщина діафрагми  $0,25 \cdot 10^{-2}$  м, відстань між анодом і катодною сіткою  $1,4 \cdot 10^{-2}$  м).

Таблиця 3.3. Баланс напруги хлорного діафрагменного електролізера БГК-100 при електролізі розчину NaCl

| Щільність струму, А/м <sup>2</sup> | Статті балансу, В* |              |                 |              |                 |              | Сума, В |
|------------------------------------|--------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|---------|
|                                    | $\varphi_a$        | $-\varphi_k$ | $\Delta U_{ел}$ | $\Delta U_g$ | $\Delta U_{ан}$ | $\Delta U_k$ |         |
| 1100                               | 1,310              | 0,977        | 0,278           | 0,353        | 0,180           | 0,060        | 3,158   |
|                                    | 1,340              | 0,980        | 0,300           | 0,320        | 0,180           | 0,060        | 3,180   |
| Розходження                        | +0,030             | +0,003       | +0,022          | -0,033       | —               | —            | +0,022  |
| 1450                               | 1,314              | 0,989        | 0,382           | 0,466        | 0,240           | 0,080        | 3,471   |
|                                    | 1,340              | 0,990        | 0,420           | 0,400        | 0,240           | 0,080        | 3,470   |
| Розходження                        | +0,026             | +0,001       | +0,038          | -0,066       | —               | —            | -0,001  |

\* У верхніх рядках, у графах при кожній щільності струму, представлені розрахункові дані, у нижніх — експериментальні. Спадання напруги на аноді  $U_{ан}$  і катоді  $U_k$  визначені експериментально.

Одним з факторів, що впливають на показники електролізу, є ступінь перетворення солі:

$$\alpha_1 = \frac{m_k}{m_o} = \frac{G_k}{G_c} \frac{M_c}{M_k}, \quad (3.37)$$

де  $\alpha_1$  — ступінь перетворення солі;  $m_k$  — число молів гідроксиду, який утворився в процесі електролізу;  $m_o$  — число молів солі, що

надійшла на електроліз;  $G_K$  і  $G_C$  — масові кількості отриманого гідроксиду металу й солі, що надійшла на розкладання;  $M_C$  і  $M_K$  — молярні маси солі й гідроксиду відповідно.

Практичний розрахунок ступеню перетворення можна виконати, використовуючи формули:

$$\alpha_1 = C_K / (C_K + C_{с.к}) = C_K / C_{ме} \quad (3.38)$$

або

$$\alpha_i = C_K \cdot v_{до} / C_0 \cdot v_p, \quad (3.39)$$

де  $C_K$  — концентрація гідроксиду металу в католіті, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{с.к}$  — концентрація солі в католіті, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{ме}$  — концентрація іонів металу в католіті (сумарна концентрація католіту), кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_0$  — концентрація солі у вихідному розчині хлориду металу, кмоль/м<sup>3</sup>;  $v_{до}$  й  $v_p$  — швидкості виводу розчину з електролізера й подачі розчину відповідно, м<sup>3</sup>/с.

Щоб розрахувати ступінь перетворення, необхідно провести хімічний аналіз католіту.

Можуть виявитися корисними емпіричні формули (для роботи електролізерів при високих температурах), що встановлюють залежність між вмістом солі в католіті й аноліті й концентрацією гідроксиду:

$$C_{с.к} = C - 1,065 C_K \frac{M_K}{M_C}; \quad (3.40)$$

$$C_{с.а} = C_0 - 0,5 C_K \frac{M_K}{M_C}, \quad (3.41)$$

де  $C_{с.к}$ ,  $C_{с.а}$  й  $C_0$  — концентрація солі в католіті, аноліті й вихідному розчині відповідно, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_K$  — концентрація гідроксиду в католіті, кмоль/м<sup>3</sup>.

### 3.4. Технологічна схема електролізу хлоридів лужних металів

Технологічна схема діафрагменного одержання гідроксидів натрію або калію, хлору й водню включає стадії підготовки сировини, електролізу, обробки продуктів електролізу й доведення їх до товарного виду.

Принципова технологічна схема одержання гідроксиду натрію, хлору й водню представлена на рис. 3.7.

Вихідною сировиною для електролізу є концентрований розчин хлориду натрію. Розчин солі готують розчиненням солі під землею, подаючи гарячу воду в спеціально пробурені шпари, або в наземних умовах. Отриманий сирий розсіл містить значну кількість зважених часток, а також шкідливих для електролізу домішок — солей кальцію, магнію, заліза й тому перед подачею на електроліз його очищають.

Отримані при електролізі продукти: електролітичний луг, вологий хлор і вологий водень до надходження до споживача проходять відповідну обробку.

Електролітичний луг, який одержують в діафрагменних електролізерах, містить звичайно  $120\text{—}140\text{ кг/м}^3$  гідроксиду натрію й  $180\text{—}200\text{ кг/м}^3$  солі. Для підвищення концентрації розчину гідроксиду натрію до товарного значення здійснюють упарювання електролітичних лугів. При цьому відбувається зниження розчинності солі в розчині і її випадання в осад. Сіль, що називають зворотною сіллю, відокремлюють від розчину гідроксиду натрію й використовують для готування зворотного розсолу, що повертається на стадію очищення сирого розсолу. Звичайно у зворотному розсолі втримується  $2\text{—}3\text{ кг/м}^3$  гідроксиду натрію, що виявляється достатнім для осадження іонів магнію, так що додатково луг не вводять.



Рис. 3.7. Принципова технологічна схема виробництва гідроксиду натрію, хлору й водню: 1 — розчинення солі привізний або підземної; 2 — содово-каустичне очищення розсолу 3 — нейтралізація розсолу; 4 — електроліз; 5 — упарювання електролугів; 6 — баки-збірники; 7 — готування зворотного розсолу; 8 — охолодження хлору; 9 — осушення хлору; 10 — скраплення хлору; 11 — танки рідкого хлору; 12 — охолодження водню

Товарний продукт — сода каустична — 46—50 % розчин гідроксиду натрію після упарювання проходить додаткове очищення від солі, надходить у баки-збірники, з яких відвантажується споживачам.

Вихідний з електролізера вологий хлор піддають охолодженню, з метою видалення основної кількості вологи й хлориду натрію, а потім глибокій осушці сульфатною кислотою. Глибока сушка хлору необхідна для забезпечення можливості його подальшої переробки, щоб виключити корозію сталевих апаратури й забивання комунікацій продуктами корозії.

Осушений хлор направляють безпосередньо споживачеві або піддають стисканню й скрапленню. Зріджений хлор накопичують у спеціальних сховищах-танках, що перебувають під тиском, або в спеціальних кульових ємностях при ізотермічних умовах — під атмосферним тиском і при температурі нижче, ніж — 34 °С.

Підтримку необхідної температури при ізотермічному зберіганні рідкого хлору здійснюють за допомогою комп'ютера шляхом постійного випару частини рідкого хлору.

Хлор з танків і сховищ відвантажують споживачеві в рідкому або через випарники в газоподібному стані.

Вологий водень піддають осушці в насадкових колонах, заповнених кільцями Рашига або в колонах без насадки.

Осушений і одночасно відмитий від захопленого з електролізера католіту водень подається споживачам. При необхідності глибоку осушку водню проводить споживач. У процесі очищення сирого розсолу від домішок, при охолодженні хлору й водню, при упарюванні електролугів, при виготовленні діафрагми хлорних електролізерів і на інших стадіях виробництва утворюються тверді й рідкі відходи, які необхідно утилізувати. Технологічна схема виробництва концентрованого розчину гідроксиду калію, хлору й водню аналогічна.

### 3.5. Готування й очищення розсолу

Вимоги, пропоновані до очищеного розсолу (розчину хлориду натрію) на вітчизняних підприємствах і на закордонних заводах, наведені у табл. 3.5.

Розсіл для діафрагменного електролізу повинен мати прозорість 98 %, вміст іонів амонію — не більше 10 мг/дм<sup>3</sup>, що виключає нагромадження трихлориду азоту в системі вище небезпечної межі.

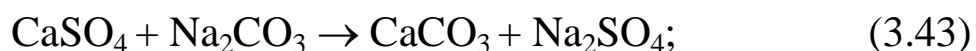
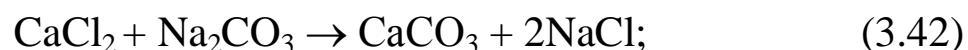
Представлені в табл. 3.5 вимоги до складу розсолу забезпечують тривалу роботу діафрагми зі стабільними характеристиками, без забивання її пір домішками, що приводить до росту спадання напруги в діафрагмі, росту концентрації гідроксиду натрію в католіту й зниженню виходу за струмом.



Таблиця 3.5. Вимоги до очищеного розсолу діафрагменного електролізу з ОРТА

| Країна | Склад очищеного розсолу, кг/м <sup>3</sup> |                    |                    |                               |         |                                |
|--------|--|--------------------|--------------------|-------------------------------|---------|--------------------------------|
|        | NaCl                                       | Ca <sup>2+</sup>   | Mg <sup>2+</sup>   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NaOH    | Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Італія | 320—325                                    | 5·10 <sup>-3</sup> | 1·10 <sup>-3</sup> | 5                             | 0,2—0,4 | 0,3—0,8                        |
| США    | 315—325                                    | 5·10 <sup>-3</sup> | 1·10 <sup>-3</sup> | 0–5                           | 0,1—0,2 | 0,5—0,6                        |

Для очищення розсолу від домішок кальцію й магнію застосовують содово-каустичний метод. Очищення засноване на утворенні малорозчинних сполук кальцію й магнію. При цьому протікають наступні реакції:



Одночасно осаджується гідроксид заліза.

Для осадження магнію використовують луг, який залишається у зворотному розсолі, що надходить із цеху упарювання електролугів.

При ступені перетворення солі при електролізі, рівному 0,5, об'єм зворотного розсолу приблизно дорівнює об'єму сирого розсолу, що подається на очищення.

Часто для виключення подачі карбонату натрію на очищення у зворотному розсолі залишають значно більше гідроксиду натрію, ніж потрібно для осадження магнію, і піддають зворотний розсіл карбонізації, пропускаючи через нього газу, що містять не менше 6 % об. вуглекислого газу. Для цього можуть використовуватися газу, що відходять з котелень, газу з печей для плавлення

гідроксиду натрію, що утворюються при випалі вапняку, і в інших процесах. Гідроксид, який міститься у зворотному розсолі, реагує з діоксидом вуглецю за реакцією:



Карбонізацію зворотного розсолу ведуть із таким розрахунком, щоб утворилася достатня кількість соди для осадження кальцію й створення необхідного її надлишку в очищеному розсолі — 0,3—0,4 кг/м<sup>3</sup>. При цьому у зворотному розсолі повинен залишатися гідроксид натрію в кількості, достатній для осадження магнію й створення надлишку луку в розсолі не менше 0,05 кг/м<sup>3</sup>. Іноді для зручності керування процесом на карбонізацію направляють лише частину зворотного розсолу, а іншу кількість, минаючи карбонізатор, змішують з карбонізованим розсолом. При відсутності джерел CO<sub>2</sub> застосовують розчини соди. Для цього в схему включають розчинник соди, ємності й насоси для содового розчину. Для запобігання розведення розсолу, при додаванні содового розчину, останній готують на зворотному розсолі. Концентрація Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> у содовому розчині становить 60—80 г/дм<sup>3</sup>.

Реакції осадження проводять звичайно в апаратах, які називають освітлювачами, що мають зону змішування реагентів і зону просвітлення розсолу. У деяких схемах використовують попереднє змішування реагентів і розсолу в апаратах невеликого об'єму, наприклад, баках об'ємом 1—3 м<sup>3</sup> з мішалками, а потім розчин направляють на відстоювання. Технологічна схема очищення розсолу показана на рис. 3.8.

Сирий розсіл з концентрацією 310—315 кг/м<sup>3</sup> хлориду натрію надходить у прийомний бак 1, потім у підігрівник 2 і насосом 3 подається через відокремлювач повітря в освітлювач 10. Зворотний розсіл з концентрацією солі 305—310 кг/м<sup>3</sup> подають двома потоками, один із яких проходить через карбонізатор 4 у прийомний бак 5 і далі у повітревідокремлювач освітлювача, а другий — безпосередньо в освітлювач.

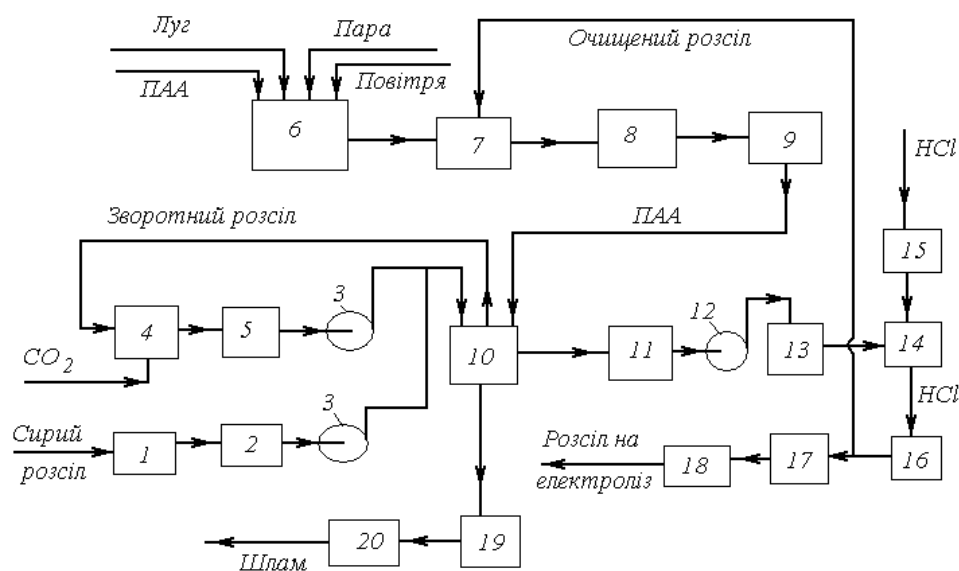


Рис. 3.8. Принципова технологічна схема очищення розсолу діафрагменного електролізу: 1 — прийомний бак сирого розсолу; 2 — підігрівник сирого розсолу; 3 — насос; 4 — карбонізатор; 5 — бак карбонізованого зворотного розсолу; 6 — гідролізер; 7 — збірний бак ПАА; 8 — напірний бак ПАА; 9 — дозатор; 10 — освітлювач; 11 — бак проясненого розсолу; 12 — насос; 13 — фільтр; 14 — змішувач; 15 — напірний бак з розчином  $\text{HCl}$ ; 16 — бак очищеного розсолу; 17 — напірний бак; 18 — підігрівник розсолу; 19 — збірник шлам; 20 — центрифуга

В освітлювач подають також гідролізований поліакриламід (ПАА) — флокулянт, що поліпшує й прискорює посвітління розсолу, що очищається. Гідролізований поліакриламід готують у спеціальному апараті — гідролізері 6, куди завантажують товарний продукт (8 % гель), де піддають обробці при підвищеній температурі електролітичними лугами. У процесі обробки (3 години) 20—40 % амідних груп ПАА заміщується на гідроксильні й зростає здатність ПАА до коагуляції. Гідролізований ПАА розбавляють очищеним розсалом до концентрації 0,2—0,3 %.

Розведення проводять у збірному баку 7, з якого розчин подають у напірний бак 8, а звідти через дозатор 9 в освітлювач 10. Подачу 0,2—0,3 %-го розчину ПАА здійснюють із розрахунку  $1 \text{ дм}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  розсолу (сирого й зворотного), що подається в освітлю-

вач. Прояснений розсіл після освітлювача надходить у збірник проясненого розсолу 11, звідки насосом 12 подається на фільтр 13, потім у бак 14 на нейтралізацію надлишкового лугу хлороводневою кислотою, що подається з бака 15, і далі через баки 16 і 17 і підігрівник 18 — на електроліз, шлам, що відокремлюється в освітлювачі 10, виводять у збірник 19, звідки подають на фільтр-преси типу ФПАК2М-20. Осад з фільтрів відправляють на утилізацію, а відфільтрований розсіл повертають у виробництво.

### 3.6. Апаратура ропного відділення

Одним з апаратів, який використовують, є радіальний відстійник (рис. 3.9).

Радіальний відстійник являє собою бетонну чашу, яка оснащена периферійним бетонним лотком 1 для вводу суспензії і рівномірного розподілу її перед відстоюванням, а також випускний лоток 4 для рівномірного збору освітленого розсолу. У центрі апарата встановлюють бетонну колону, через яку виводяться окремими потоками освітлений розсіл і шлам.

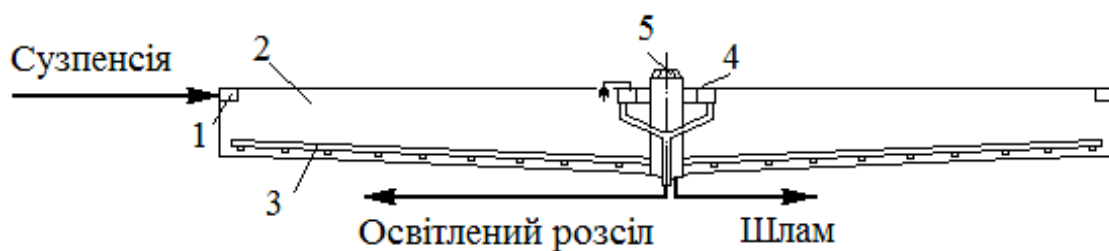


Рис. 3.9. Радіальний відстійник з периферійним впуском суспензії і центральним виводом освітленого розсолу: 1 — впускний лоток круглої форми; 2 — зона відстоювання; 3 — гребки для зсуву шламу; 4 — випускний круглий лоток; 5 — електропривід мішалки

Для зсуву шламу до центральної частини відстійника використовують гребки, які мають електричний привід 5. Обсяг зони відстоювання 2 залежить від діаметра відстійника, який приймається звичайно рівним 18 м або більше. Розрахунок радіального відстійника зводиться до визначення його діаметру, м:

$$D = \sqrt{\frac{4q_{\max}}{3,6nk(U_o - \omega)\pi}},$$

де  $q_{\max}$  — максимальна витрата розсолу, м<sup>3</sup>/год.;  $n$  — число радіальних відстійників;  $k = 0,45$ ;  $U_o$  — гідравлічна крупність шламу, яка може змінюватись в межах 0,08—0,6 мм/с;  $\omega$  — коефіцієнт, що враховує вплив вертикальної турбулентної складової руху води на процес відстоювання,  $\omega = (0,03 - 0,05) \cdot V_c$ ;  $V_c$  — швидкість руху води на середині радіусу (5—10 мм/с).

$$V_c = \frac{D}{2t},$$

де  $t$  — час перебування рідини у відстійнику, с.

Обов'язково умовою є:

$$D = (6 - 12) \cdot H,$$

де  $H$  — висота відстоювання, приймається  $H = 1,5—5$  м.

Недоліком радіальних відстійників є невисокий ступінь очистки розсолу від шламу. Тому пропонується вертикальний комбінований фільтр-відстійник, схема якого наведена на рис. 3.10.

Фільтр-відстійник працює наступним чином. Неосвітлений розсіл через впускну трубу насосом подається в середину робочого об'єму апарату і за допомогою розподільчого пристрою рівномірно розподіляється по всьому перетині циліндричної частини. Частки шламу під дією сили тяжіння опускаються вниз, а розсіл піднімається вгору і фільтрується через шар твердих кульок діаметром 3—4 мм і далі потрапляє до випускного лотку. Фільтр-відстійник забезпечує залишковий вміст твердої фази в розчині розсолу не більше як 7,5 мг/дм<sup>3</sup>.

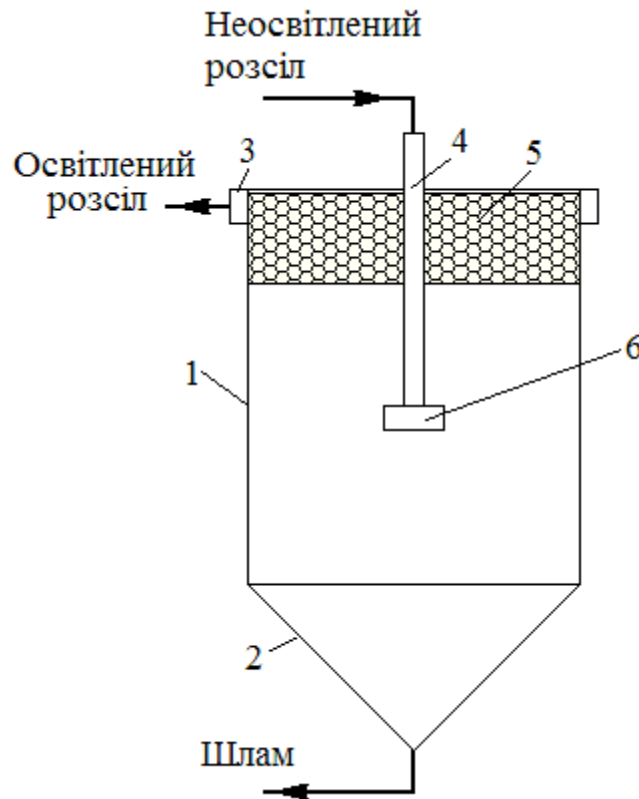


Рис. 3.10. Вертикальний фільтр-відстійник: 1 — циліндричний металевий корпус, 2 — конічне днище; 3 — випускний круговий лоток; 4 — впускна труба; 5 — фільтруючий шар пінополістірольних кульок; 6 — розподільчий пристрій

Для посвітління розсолу іноді використовують освітлювачі зі зваженим шаром осаду, принцип дії яких заснований на відділенні осаду від розсолу шляхом фільтрації його через зважений ущільнений шар твердих часток гідроксиду магнію й карбонату кальцію, які підтримуються у зваженому стані вихідним потоком розсолу. Такий апарат має конічну нижню частину й циліндричну верхню, сирий і зворотний розсіл і реагенти вводять через сопла зі швидкістю 4—5 м/с у камеру змішування в нижній частині апарата.

Тверді частки, які отримуються, виносяться потоком розсолу в циліндричну частину апарата, де формується шламовий фільтр. Відфільтрований розсіл виводиться зі збірного жолоба у верхній

частині освітлювача. Надлишок шламу зі шламового фільтра відсмоктується через лійку, оснащену трубою із запірним пристроєм на кінці для виводу шламу в нижній частині апарата.

Для глибокого очищення розсолу використовують фільтри із шаром мармурової крихти. Фільтр має поверхню  $24 \text{ м}^2$ . швидкість фільтрації розсолу складає  $2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год.})$ . Фільтр вважається забрудненим, якщо тиск фільтрації перевищує задану величину або з'являється проскакування твердої фази. Тоді фільтрація розчину відбувається на резервному фільтрі. Для регенерації застосовують зворотний струм розсолу й повітря. Регенерат направляється в проміжну ємність, звідки він направляється в освітлювач (рис. 3.11).

Останнім часом стали застосовувати більш тонку фільтрацію розсолу. Для цього використовують фільтри, у яких на фільтрувальну перегородку із синтетичної тканини наминають допоміжний матеріал, наприклад, порошкову целюлозу.

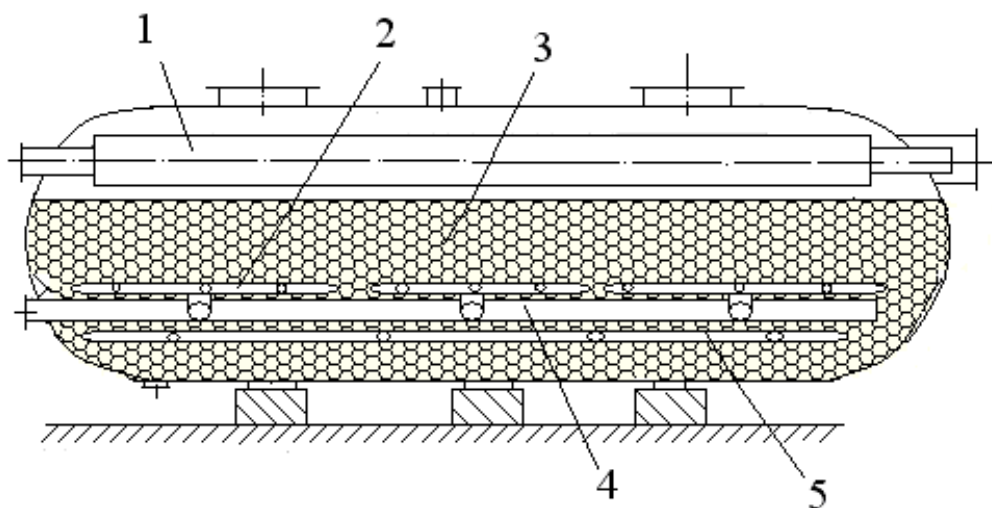


Рис. 3.11. Насадковий фільтр: 1 — розподільчий жолоб мутного розсолу; 2 — дренажні трубки; 3 — фільтруючий шар (мармурова крихта, кварцовий пісок); 4 — колектор відфільтрованого розсолу; 5 — трубка для подачі стисненого повітря при регенерації

### 3.7. Одержання соди каустичної

Соду каустичну діафрагменну випускають як вищий сорт (гідроксиду натрію не менше 46 %, хлориду натрію не більше 3,0 %, карбонату натрію < 0,4 %, заліза розраховуючи на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  < 0,007 %, хлорату натрію < 0,25 %) або на вимогу споживачів зі вмістом гідроксиду натрію не менше 50 %. Її одержують шляхом упарювання електролугів у багатокорпусних випарних системах із двох-, трьох- і чотиріступінчастим використанням пари. Число ступенів упарювання визначається тиском пари, що гріє,  $P_{\text{сп}}$  і тиском сокової пари на останньому ступені  $P_{\text{ост}}$ :

$$n = (P_{\text{сп}} - P_{\text{ост}}) / \Delta P_{\text{сер}}, \quad (3.48)$$

де  $\Delta P_{\text{сер}}$  — середній перепад тиску між парою, що гріє, й соковою парою на одному щаблі, який забезпечує різниця температур:

$$\Delta t_p = \Delta t_d + \Delta t + \Delta t_r + \Delta t_{\text{гидр}}, \quad (3.49)$$

де  $\Delta t_d$  — температурна депресія розчину в даному випарному апараті, °С;  $\Delta t$  — різниця температур між парою, що гріє, і киплячим розчином, °С;  $t_r$  — гідростатична депресія, °С;  $t_{\text{гидр}}$  — гідравлічна депресія, °С. Гідростатична й гідравлічна депресії становлять 1,5—4,5 °С.

Схема трьохступінчастої випарної установки показана на рис. 3.12.

Електролітичний луг подають через нагрівальну камеру 5 у випарний апарат другого щабля, потім самопливом у випарний апарат третього щабля. З апарата третього щабля луг з концентрацією близько  $400 \text{ кг/м}^3$  гідроксиду натрію з повареною сіллю, що виділилася в процесі розпарювання твердою, виводять в збірник 7, потім на центрифугу 8, де сіль відділяється, а розчин направляють у випарний апарат першого щабля 7.



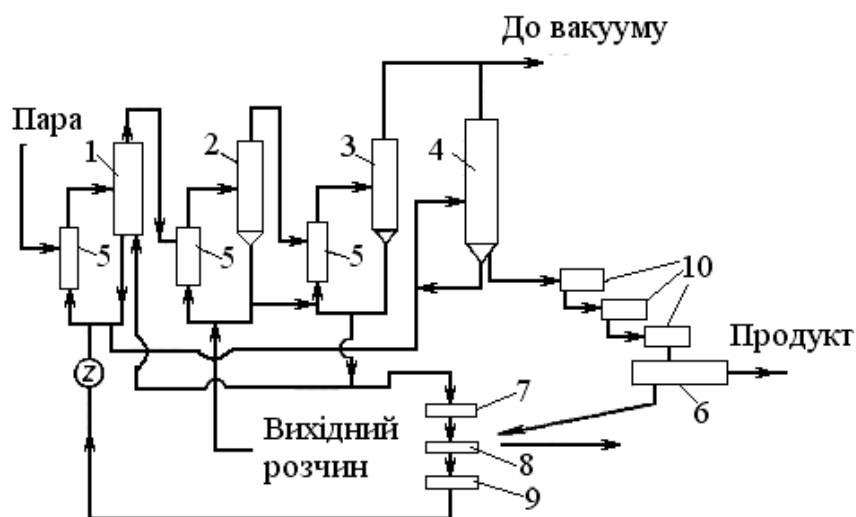


Рис. 3.12. Схема трьохстадійного упарювання: 1—3 — випарні апарати; 4 — колона миттєвого скипання; 5 — виносні нагрівальні камери; 6 — фільтр розчину гідроксиду натрію; 7, 9 — приймальні ємності; 8 — центрифуга; 10 — холодильники розчину гідроксиду натрію

Частину розчину з апарата відводять в апарат, що перебуває під вакуумом, 4, де відбувається миттєве скипання розчину за рахунок його високої температури. Упарений розчин виводять знизу апарата 4, охолоджують у холодильниках 10, очищають на фільтрах 6 від солі й виводять у вигляді готового продукту.

Свіжу пару подають у камеру 1-го апарата, сокову пару з 1-го апарата направляють у другий, а сокову пару із другого апарата в нагрівальну камеру третього. Сокова пара останнього апарата відсмоктується в барометричний конденсатор.

Витрата пари на упарювання залежать від вихідної концентрації електролітів, зі зростанням яких, вона знижується (табл. 3.4).

Таблиця 3.4. Залежність витрати пари від концентрації гідроксиду натрію в електролізу при одержанні 50 % соди каустичної

| Витрата пари, т/т, у системі: | Концентрація NaOH, кг/м <sup>3</sup> |     |     |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----|-----|
|                               | 120                                  | 140 | 160 |
| трьохступінчастій             | 3,2                                  | 2,7 | 2,3 |
| чотирьохступінчастій          | 2,6                                  | 2,2 | 1,9 |
| кількість випареної води, т/т | 6,5                                  | 5,4 | 4,6 |

У процесі випарювання починається випадіння твердої солі з розчину. На рис. 3.13 показана залежність розчинності хлориду натрію від концентрації гідроксиду.

Швидке зниження розчинності відбувається до концентрації гідроксиду натрію  $400 \text{ кг/м}^3$ , при цьому випадає чиста сіль, не забруднена сульфатом натрію. При подальшому розпарюванні розчину поряд із хлоридом натрію у тверду фазу випадає сульфат натрію. Тому часто сіль із кінцевих стадій упарювання виводять окремо, щоб не забруднювати сульфатом натрію сіль, отриману на попередніх стадіях, і вивести сульфат натрію із циклу виробництва.

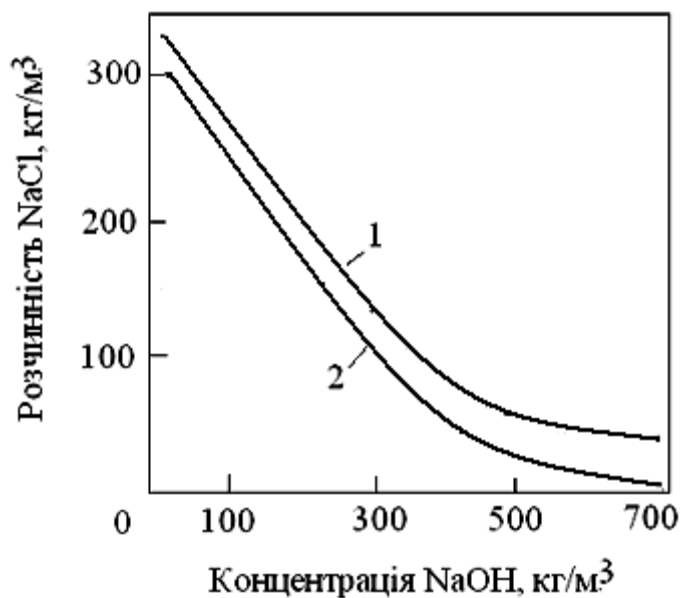


Рис. 3.13. Розчинність хлориду натрію в розчинах гідроксиду натрію при різних температурах, °C: 1—100; 2—20

Сіль, отриману на стадії упарювання, після її відмивання від гідроксиду натрію пом'якшеною водою, які повертаються у виробництво, розчиняють і направляють у відділення готування очищеного розсолу для електролізу. Якщо сіль забруднена сульфатом натрію, очищають її, тому що в іншому випадку сульфат натрію буде накопичуватися в очищеному розсолі при надходженні

нових його кількостей із сирим розсоллом. Нагромадження сульфату натрію в ропному циклі призведе до зниження розчинності хлориду натрію, концентрація солі в очищеному розсолі буде падати, що може викликати зростання витрати електроенергії при електролізі й погіршення інших показників.

Для відділення сульфату натрію від зворотної солі використовують різний характер залежності загальної розчинності цих солей від температури (рис. 3.14).

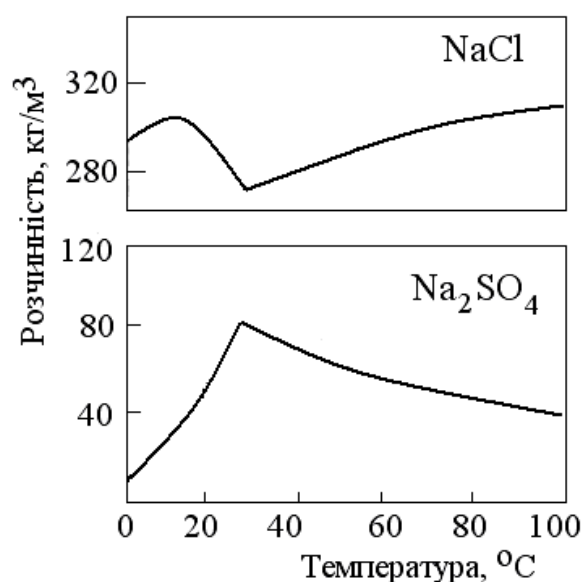


Рис. 3.14. Температурна залежність загальної розчинності хлориду й сульфату натрію

Згідно першого методу забруднену сіль промивають при 20 °C концентрованим розчином хлориду натрію, ненасиченим по сульфаті натрію. Відбувається вимивання сульфату із забрудненої солі, і промивний розсіл насичується сульфатом натрію (~100 кг/м³ Na₂SO₄). Потім розсіл нагрівають до температури кипіння. При цьому розчинність сульфату натрію в ньому падає до ~55 кг/м³, і сульфат, що випав з розчину натрію відокремлюють на центрифугах. Сульфат натрію після промивання й сушіння є товарним продуктом і використовується у виробництві скла.

Розсіл після відділення частини сульфату натрію охолоджують до 20 °С й знову направляють на відмивання забрудненої солі. За другим методом розсіл після промивання солі, насичений сульфатом натрію при 20 °С, охолоджують до 0—5 °С. При цьому вміст сульфату натрію в розчині падає до 20—30 кг/м<sup>3</sup> і утворюються кристалогідрати  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , які для одержання товарного сульфату натрію потрібно зневоднювати. Збіднений сульфатом натрію розсіл нагрівають до 20 °С й знову направляють на промивання забрудненої солі.

### 3.8. Виготовлення діафрагм

Діафрагма на катоді хлорного електролізера повинна володіти рядом характеристик: однорідністю, певним перебігом й електричним опором, механічною й хімічною стійкістю. Вона повинна забезпечити при електролізі низьку напругу й високий вихід за струмом гідроксиду лужного металу, виключити змішування електродних газів. Тривалість роботи діафрагми повинна бути досить великою, щоб скоротити витрати праці на розбирання електролізерів, зняття старої й нанесення на катод нової діафрагми.

Принципова схема осадження азбестової діафрагми на катодах хлорних електролізерів показана на рис. 3.15.

Для виготовлення діафрагм хлорних електролізерів використовують звичайно хризотіловий азбест — природну речовину, що має хімічну формулу  $3\text{Mg} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Спочатку азбест (рис. 3.15, *a*) завантажують у масний рол 1, куди подають воду. У масному ролі азбест розпушується й розбивається на окремі волокна. Після рола пульпа азбесту подається на фільтр 2, де азбест відділяється від води, після чого надходить у бак 3 для готування суспензії азбесту. У бак 3 подають охолоджений електроліт (католіт) і повітря. У результаті перемішування азбест рівномірно розподіляється по об'єму розчину, створюючи стійку суспензію.

Вимірявши кількість суспензії, її подають у бак 4 і з нього у внутрішній простір катода. Електроліт безупинно відсмоктують у ресивер 6 за допомогою вакуум-насоса 7, при цьому азбест осаджується на сітці, а розчин виводять через штуцер у корпусі катода 8.

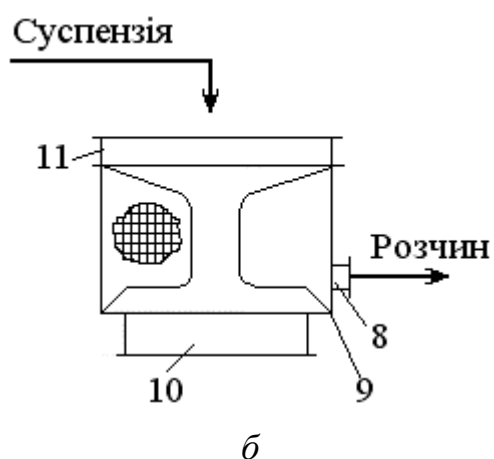
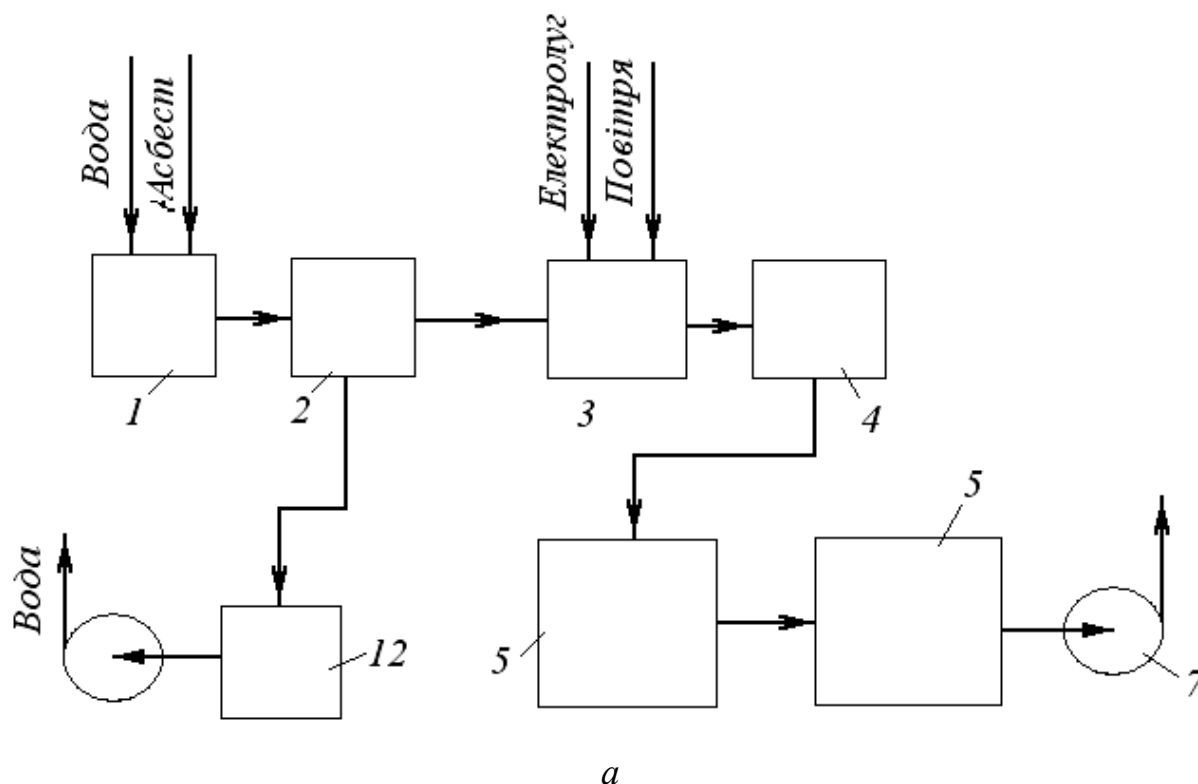


Рис. 3.15. Принципова схема (а) осадження азбестової діафрагми й вузол всмоктування (б): 1 — рол; 2 — фільтр; 3 — бак для готування азбестової суспензії; 4 — напірний бак; 5 — електролізер; 6 — ресивер; 7 — вакуум-насос; 8 — штуцер для виводу розчину; 9 — корпус катода; 10 — піддон; 11 — приставний короб; 12 — збірна ємність води

Для забезпечення рівномірного нанесення азбесту на поверхню сітчастого катода корпус катоду 9 (рис. 3.15, б) встановлюють на піддон 10 і нарощують його висоту за допомогою приставного короба 11. Воду з рола можна використовувати багаторазово, направляючи її в збірник 12 і знову в рол.

Після нанесення азбесту на катодну сітку, коли вся рідина з катода відсмоктана, діафрагму сушать спочатку при кімнатній температурі, просмоктуючи через неї повітря вакуум-насосом, а потім, не відключаючи вакуум-насос, при 80—100 °С у спеціальній сушильній камері.

При виготовленні модифікованої діафрагми, так званої асбополімерної, в азбестову суспензію вводять тонкодисперсний порошок або волокна полімеру, що забезпечує стійкий зв'язок суспензії з полімером.

Асбополімерну діафрагму спочатку сушать як звичайну азбестову, а потім при температурі 300—400 °С, забезпечуючи розм'якшення полімеру в діафрагмі й скріплення ним волокон азбесту.

Готова діафрагма з азбесту повинна мати масу 1,8—2,0 кг/м<sup>2</sup> катодної сітки, а з азбесту з полімером — 1,6—1,8 кг/м<sup>2</sup>.

Перед нанесенням діафрагми катода, що були в роботі, ретельно очищують від слідів старої діафрагми й іржі.

Асбополімерна діафрагма має більше низький, ніж азбестова, електричний опір, спадання напруги на ній на 0,1—0,15 В нижче. Крім того, вона має підвищену механічну й хімічну міцність, завдяки чому термін служби асбополімерної діафрагми в 3—4 рази вище.

### 3.9. Апаратура випарних установок

Основними у випарних установках є випарні апарати із природною або примусовою (за допомогою насоса) циркуляцією. Схематично такі апарати показані на рис. 3.16 і 3.17, на першому з яких схематично зображений випарний апарат з винесеною камерою, що гріє.

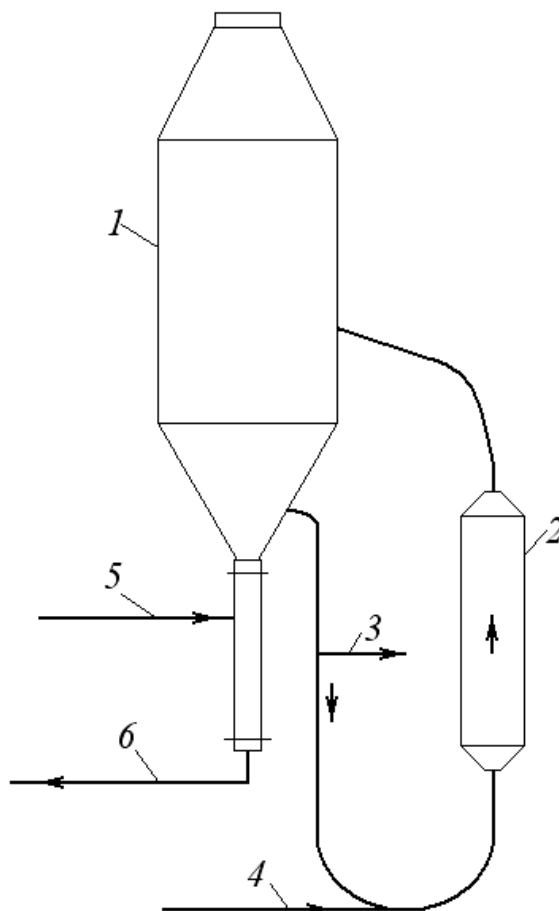


Рис. 3.16. Випарний апарат з винесеною камерою, що гріє: 1 — корпус; 2 — нагрівальна камера; 3 — відвід упареного розчину; 4 — подача вихідного розчину; 5, 6 — подача й відвід промивної рідини

Напрямок циркуляції розчину в ньому показано стрілками. На рис. 3.17 показаний випарний апарат із примусовою циркуляцією.

Апарат має нижню камеру для рідини 1, нагрівальну камеру 2 та камеру випарювання 3.

Подача вихідного розчину й відведення упареного здійснюється в нижній частині апарата. Циркуляцію в апараті виконують за допомогою циркуляційного насоса 4 через трубки камери, що гріє, 2 і дифузору 5.

Поряд з випарними апаратами відділення упарювання обладнується центрифугами, фільтрами, теплообмінниками.

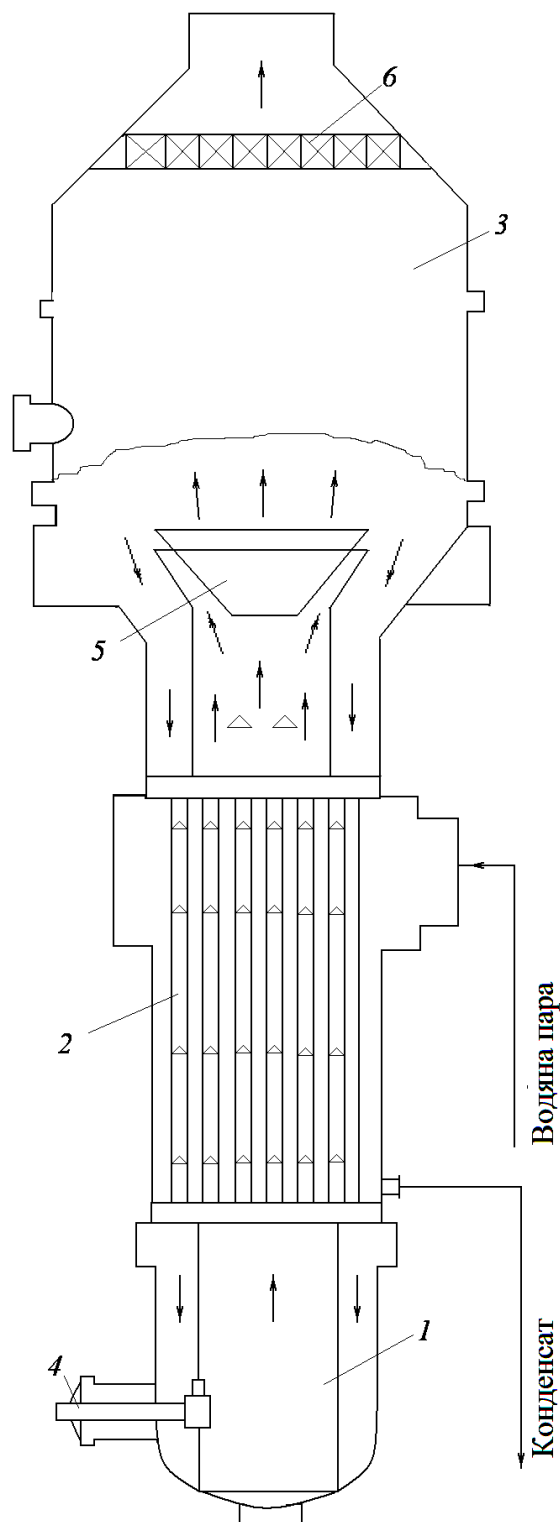


Рис. 3.17. Випарний апарат із примусовою циркуляцією: 1 — нижня камера для рідини; 2 — нагрівальна камера; 3 — камера випарювання; 4 — циркуляційний насос; 5 — дифузор; 6 — бризковловлювач



Розсіл, що подається на електроліз, попередньо підігрівають до 50—80 °С (температура розчину хлориду калію повинна бути не нижче 70—80 °С, щоб уникнути кристалізації солі). У ряді випадків перед подачею на електроліз розсіл підкислюють хлороводновою кислотою до концентрації 2—3 кг/м<sup>3</sup> хлориду водню.

Розташування електролізерів у залі електролізу показано на рис. 3.18.

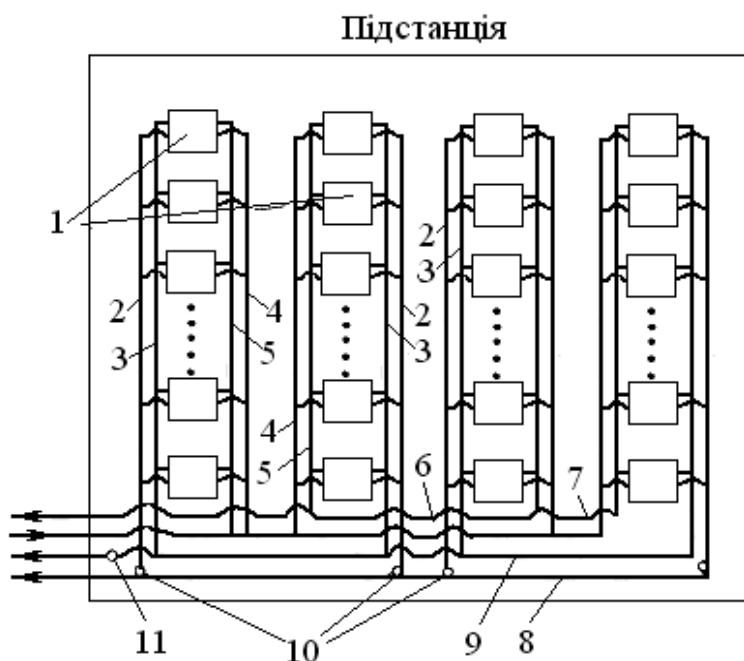


Рис. 3.18. Компонування залу електролізу: 1 — електролізер; 2 — рядовий колектор водню; 3 — рядовий колектор хлору; 4 — рядовий колектор розсолу; 5 — рядовий лужний колектор; 6 — збірний колектор електролізу; 7 — цеховий колектор розсолу; 8 — збірний колектор водню; 9 — збірний колектор хлору; 10 — гідрозатвор на водневому колекторі; 11 — гідрозатвор на хлорному колекторі

Електролізери 1 об'єднані в серію з напругою 450 В. Серія включає парну кількість рядів. Розсіл надходить у зал електролізу й розподіляється по рядових колекторах розсолу 4 і далі по окремим електролізерам. Електролуг, хлор і водень, що вироблені в електролізері, надходять у рядові колектори 2, 3, 5 водню, хлору й електролізу, потім у збірні колектори 6, 8, 9 і виводяться із залу електролізу для подальшої обробки.

Колектори електролугу прокладають на ізоляторах, встановлених на підлозі залу електролізу, хлорні й водневі колектори закріплюють на колонах вище кришки електролізерів, ропні колектори — на різних рівнях. На збірних колекторах хлору й водню встановлюють гідрозатвори, що запобігають різкому підвищенню тиску водню в катодному просторі електролізерів, або розрідження в анодному просторі. Гідрозатвори можуть встановлюватися на рядових водневих колекторах.

Хлор із залу електролізу відсмоктують хлорними компресорами, встановленими у відділенні сушіння хлору, які повинні створювати в електролізерах над анолітом розрідження 100—150 Па. Зростання розрідження в анодному просторі може призвести до відриву діафрагми від катода й аварійній зупинці електролізера. Щоб виключити таку можливість, на колекторі хлору встановлюють гідрозатвор, схематично показаний на рис. 3.19, *а*.

В такому гідрозатворі відвідна трубка з'єднана з хлорним колектором, і має патрубок, занурений у воду на глибину  $\Delta h$ . Через гідрозатвор здійснюють протік води й сталість рівня в ньому визначається зливом води з гідрозатвору.

Через патрубок у верхній частині гідрозатвор сполучається з атмосферою. При підвищенні розрідження в хлорному колекторі понад встановлений рівень, обумовленого глибиною занурення  $\Delta h$ , відбувається підсмоктування атмосферного повітря в колектор і розрідження падає.

Гідрозатвор, встановлюваний на колекторах водню або хлору, призначений для запобігання підвищенню тиску, показаний на рис. 3.19, *б*. Якщо в колекторі підвищується тиск, наприклад, при зупинці компресорів, відбувається скидання газу через гідрозатвор або, у випадку водню, на свічу — вертикальну сталеву трубу, що має у верхній частині спеціальний пристрій — вогневу перепону, що перешкоджає поширенню вогню всередину свічі при загорянні вихідного газу, або у випадку хлору — на систему поглинання.

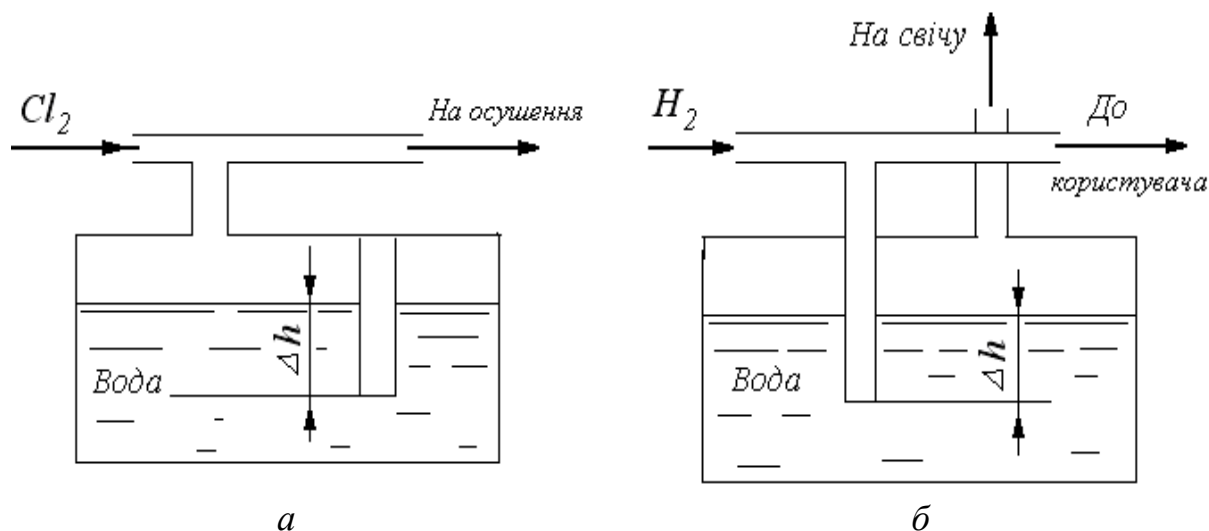


Рис. 3.19. Схеми гідрозатворів: а — на хлорі; б — на водні

Електролуг зі збірного колектора надходить у баки — збірники, встановлені звичайно в напрямках безпосередньо в залі електролізу або в прибудові до залу. Зі збірників електролуг перекачують у цех упарювання. Водень і хлор направляють на охолодження й подальшу обробку.

### 3.10. Конструкції електролізерів

Діафрагмений хлорний електролізер монополярного типу конструктивно виконують із трьох основних елементів: струмовіднища, корпуса-катода й кришки. На струмовідному днищі розміщують аноди, число яких залежить від потужності електролізера, тобто струмового навантаження, на яку електролізер розрахований. Катод діафрагменного електролізера виготовляють зі сталеві сітки діаметром від 1,2 до 2,5 мм. Струм до сітки підводять від корпуса електролізера через струмовідні сталеві елементи. На рис. 3.20 показаний зовнішній вигляд діафрагменного електролізера.

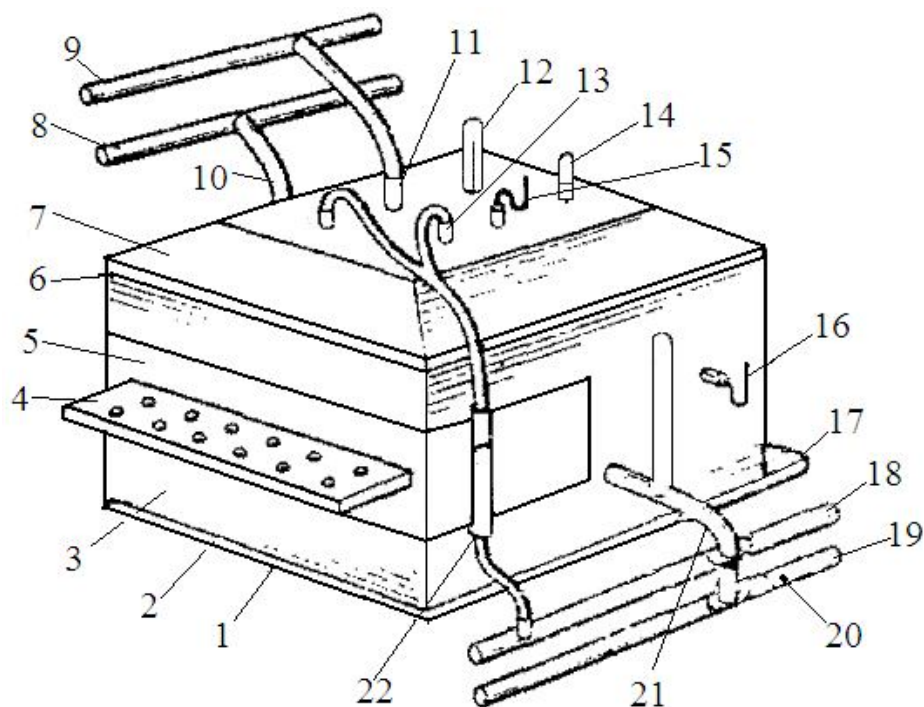


Рис. 3.20. Діафрагменний монополярний електролізер: 1 — днище; 2 — прокладка; 3 — корпус; 4 — катодна шина; 5 — шина; 6 — прокладка; 7 — кришка; 8 — колектор водню; 9 — колектор хлору; 10 — патрубок для відводу водню; 11 — штуцер для відводу хлору; 12 — поплавковий показник рівня аноліта; 13 — штуцер для уведення розсолу; 14 — термометр; 15, 16 — вакуумметри; 17 — анодна шина; 18 — ропний колектор; 19 — колектор електролізу; 20 — переривник струму; 21 — відвід католіта; 22 — ротаметр

Струм до днища 1 електролізера підводять за допомогою анодної шини 17, а до катода — за допомогою закріпленої на корпусі 3 шини 4. Для кращого розподілу струму по катоду на сталевий корпус наварюють шину 5. Корпус і днище стягають між собою через гумову підкладку 2 за допомогою стяжних болтів (на рис. не показані). Кришка 7 (з гумованої сталі, титану або полімерних матеріалів) кріпиться до фланця корпуса через гумову прокладку 6 стяжними болтами (не показані).

На корпусі закріплюється пристрій для виведення електролізу 21, що оснащений переривником струму 20, і вакуумметром 16, який показує тиск водню в електролізері. На кришці є штуце-

ра для відводу анодного газу 11, для введення в електролізер розсолу 13, для закріплення поплавкового показника рівня аноліта 12, для термометра 14 і вакуумметра 15. Хлор з електролізера відводять у рядовий колектор хлору 9, водень через вивідний штуцер у корпусі й патрубок 10 — у рядовий колектор водню 8. Електролуг через зливальний пристрій 21, виводять у рядовий колектор електролугу 19. Розсіл в електролізер подають із рядового колектора розсолу 18 через ротаметр 22.

Графітові аноди, які ще збереглися в старих конструкціях, являють собою плити довжиною 1100 мм, шириною 250 мм і товщиною 45 мм. Для підвищення хімічної стійкості плити просочені заполімеризованим лляним маслом. Плити монтують на сталевому анодному днищі у вигляді коробки з низькими стінками, що служить струмовідводом до графітових анодів. Кріплення анодів до днища ілюструє рис. 3.21.

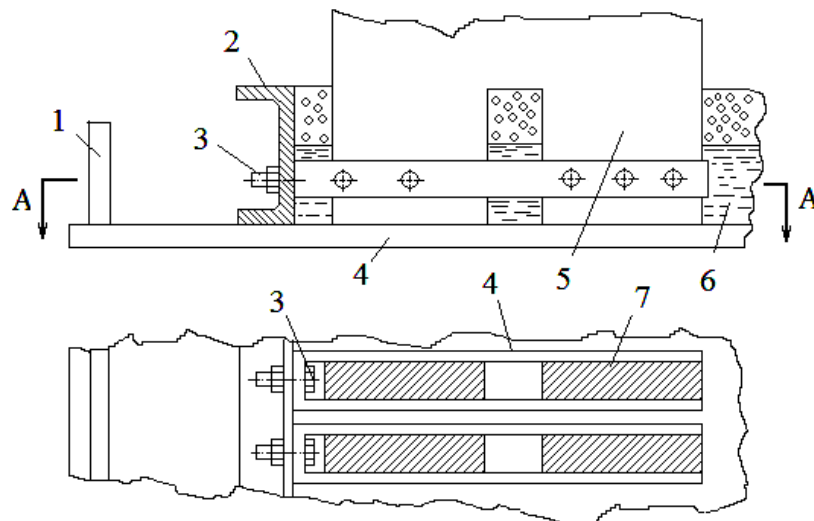


Рис. 3.21. Днище діафрагменного електролізера із графітовими анодами: 1 — днище; 2 — шина; 3 — болти; 4 — мідні скоби; 5 — аноди; 6 — рубракс; 7 — бетон

Днище 1 складається зі сталевого аркуша й приварених до нього швелерів, що утворюють стінки днища. Струмовідвід до днища здійснюють від шини 2. До стінок днища кріплять болтами

З мідні скоби 4, до яких, у свою чергу, приєднують контактні частини анодів 5. Струм до анодів проходить від днища через мідні скоби. Для забезпечення низького електричного опору в контактах всі металеві контактні поверхні повинні бути ретельно зачищені.

Для захисту від корозії хлорованим анолітом контактні частини графітових анодів заливають шаром рубраксу 6 і бетону 7.

У сучасних конструкціях хлорних діафрагменних електролізерів використовують титанові, з електрокаталітичним покриттям аноди (ОРТА). Пристрій одного з таких анодів (вітчизняного електролізера БГК 50/25) показано на рис. 3.22. Анод має висоту  $h = 1000$  мм, ширину  $S = 250$  мм і товщину  $b = 22$  мм.

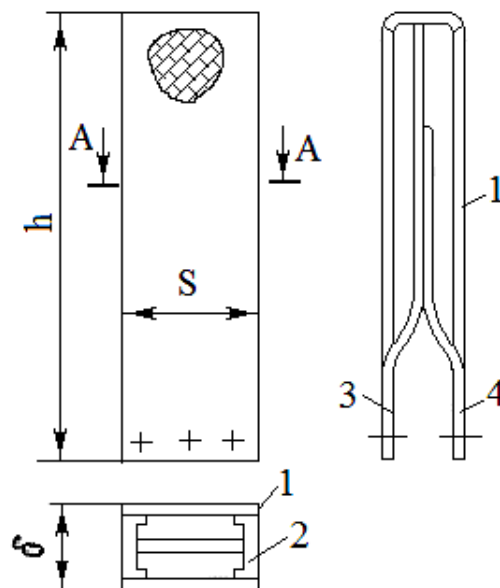


Рис. 3.22. Титановий анод з оксидно-рутенієвим покриттям: 1 — перфорований аркуш; 2 — планка; 3, 4 — струмовідвід

Анод складається з робочої частини й струмовідводу. Робоча частина анода виконана з перфорованих аркушів 1, з'єднаних для твердості поперечними планками 2. Струмовідвід до робочої частини анода виконаний із двох титанових пластин 3 і 4. Для зниження втрат напруги в аноді струмовідвідні пластини  $\delta$  проходять усередині анода, їх приварюють до поперечних планок 2.

Кріплення анода до струмоведучого днища показано на рис. 3.23.

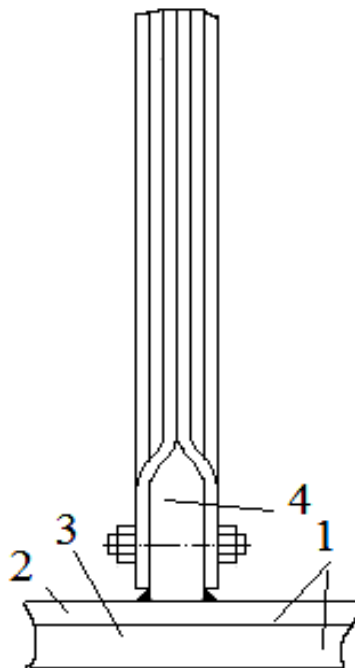


Рис. 3.23. Кріплення титанового анода до днища: 1 — днище; 2 — титановий аркуш; 3 — струмовідвідний аркуш; 4 — титанове ребро

Днище 1 складається з титанового аркуша 2 і струмовідводу до нього 3. Аноди кріплять до привареного до титанового аркуша ребра 4.

Пристрій корпусу-катода діафрагменного електролізера пояснює рис. 3.24.

Корпус-катод складається з корпусу 1 у вигляді сталевих прямокутної перетину без дна й кришки, до стінок якого приварені сталеві стрижні або смуги 2, що служать каркасом катода. У випадку, якщо катоди мають більші розміри, усередині корпусу-катода можуть виконуватися перегородки 3, що мають перфорацію, яка забезпечує прохід розчину й газів, до перегородок кріпляться стрижні каркаса катода. Розміри стрижнів (залежно від типу електролізера) — діаметр 20—25 мм, довжина 300—450 мм. Стрижні мають отвір для проходу газу й розчину.

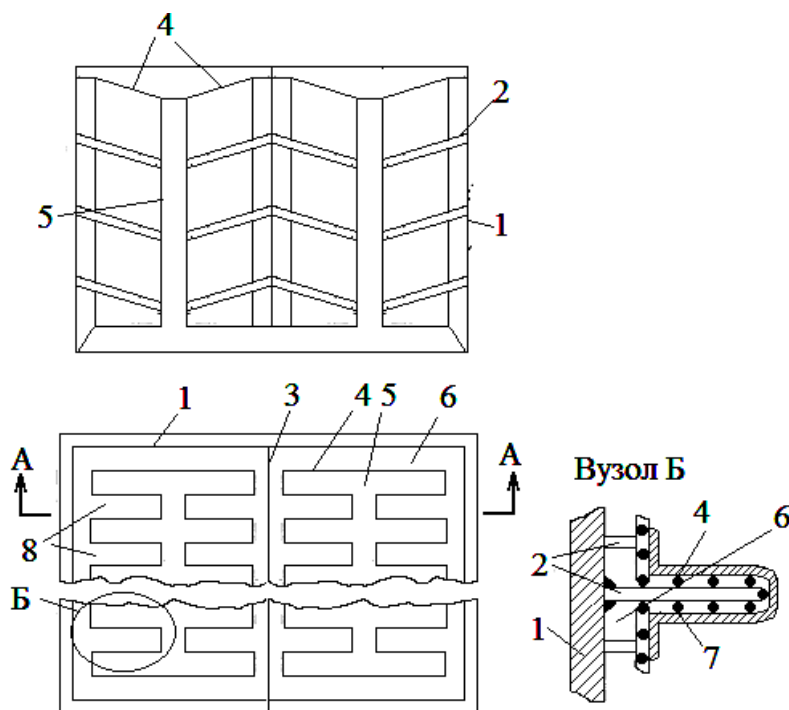


Рис. 3.24. Пристрій корпусу-катода діафрагменного монополярного електролізера: 1 — корпус; 2 — сталеві стрижні-смуги; 3 — сталева перегородка; 4 — катод; 5 — анодна зона; 6 — катодна зона; 7 — діафрагма; 8 — катодні елементи

Катод 4 виконують зі сталеві сітки й кріплять точковим зварюванням до стрижнів 2 каркаси. За допомогою стрижнів 2 струм від корпусу катода передається до катодної сітки. У результаті, в корпусі катода утворюється зона 5, бічна поверхня якої обмежена катодною сіткою, і зона 6, обмежена сіткою й стінками корпусу катода. Зона 5 служить для розміщення анодів і анолізу при роботі електролізера. У зоні 6 при електролізі утворюються електролуг і водень, які з неї виводяться. Зони 5 і 6 розділяють діафрагмою 7. Діафрагму наносять із зовнішньої сторони катодної сітки.

При збиранні діафрагменного монополярного електролізера спочатку встановлюють на ізоляторах днище зі змонтованими анодами, потім встановлюють на днище катод з нанесеною діафрагмою так, щоб аноди розташувалися між суміжними катодними



елементами 8, що утворені виступами катодної сітки, яка обтягує вертикальний ряд стрижнів каркаса й, нарешті, закривають електролізер кришкою.

Поряд з монополярними у виробництві хлору й гідроксидів лужних металів використовують, хоча й у меншому масштабі, біполярні електролізери, пристрій яких пояснює рис. 3.25.

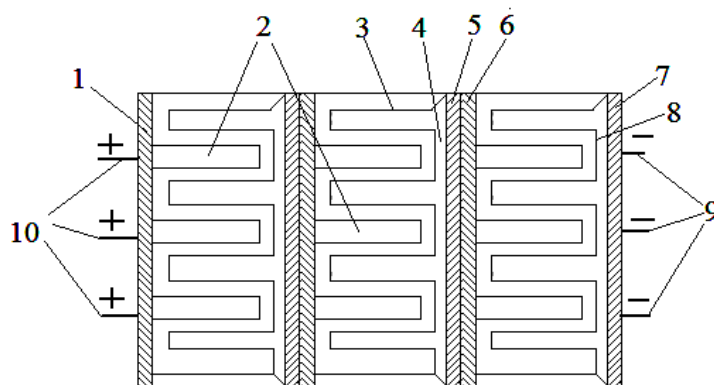


Рис. 3.25. Схема біполярного діафрагменного електролізера: 1 — торцева струмовідвідна вертикальна стінка; 2 — аноди; 3 — катода; 4 — катодна камера; 5 — стінка катодної камери; 6 — стінка із закріпленими анодами; 7 — торцева катодна стінка; 8 — електролізна комірка; 9 — катодні струмовідвідні шини; 10 — анодні струмовідвідні шини

Струм у біполярному електролізері підводять до торцевої вертикальної стінки 1, до якої кріпляться, наприклад, металеві аноди 2, потім через електроліт струм проходить до катода 3 і через стінки біполярного елемента до анодів наступного осередку.

У біполярному електролізері біполярні елементи мають катодну камеру 4, до стінки якої прикріплені стрижні каркаса катода. На стрижнях закріплюють катодну сітку, що утворює катодну поверхню, аналогічну катодній поверхні в монополярних електролізерах. Стінка катодної камери 5 електрично й механічно пов'язана з титановою стінкою 6, до якої кріпляться титанові аноди. Притулені один до одного стінки 5 і 6 разом із закріпленими на них катодами й анодами утворюють біполярні елементи.

Біполярні елементи разом з кінцевими анодним 1 і катодним 7 елементами сполучаються в єдиний комплекс, створюючи електролізні комірки 8. Загальний вид біполярного діафрагменного електролізера показаний на рис. 3.26.

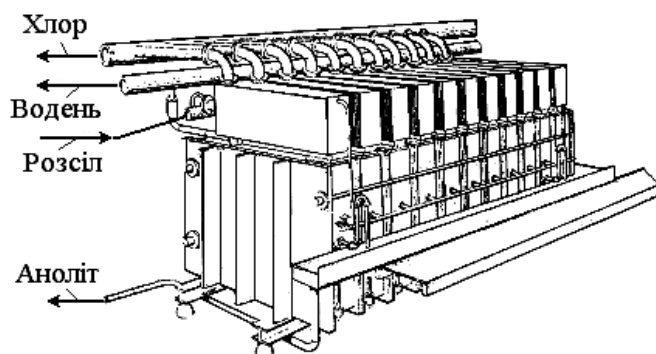


Рис. 3.26. Загальний вид біполярного діафрагменного електролізера «Гланор» без зливальних труб електролізу

Залежно від потужності й особливостей виробництва хлору й гідроксидів лужних металів можуть застосовуватися різні типи електролізерів, що працюють із різною щільністю струму, виходом за струмом й напругою. Показники ряду діафрагменних електролізерів наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5. Показники роботи різних діафрагменних хлорних електролізерів з металевими анодами

| Показники                                       | Марки     |         |       |
|---|-----------|---------|-------|
|   | БГК-50/25 | БГК-100 | ДМ-50 |
| Навантаження, кА                                | 50        | 100     | 50    |
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>             | 1,29      | 1,35    | 1,30  |
| Напруга, В                                      | 3,45      | 3,55    | 3,35  |
| Вихід за струмом, %                             | 96        | 96      | 96    |
| Виробництво хлору, т/добу                       | 1,52      | 3,05    | 1,52  |
| Витрата електроенергії, кВт·год./т              | 2604      | 3680    | 3529  |
| Строк роботи діафрагми, міс.                    | 6         | 6       | 18    |
| Строк роботи анодів, років                      | 5–6       | 5–6     | 5–6   |
| Концентрація NaOH у католіті, кг/м <sup>3</sup> | 125       | 125     | 125   |

Електролізери, дані про роботу яких наведені в табл. 3.5, помітно відрізняються по терміну служби діафрагм, що пов'язане з розходженням типу діафрагм, конструктивними особливостями електролізерів і необхідною щільністю струму.

Найбільший термін служби в азбестових модифікованих діафрагм, до складу яких для підвищення хімічної й механічної міцності вводять різні полімери.

### 3.11. Експлуатація електролізерів

Для нормальної роботи електролізерів необхідне виконання регламентних вимог до живильного розсолу й концентрації електролізу, який повинен містити 120—140 кг/м<sup>3</sup> гідроксиду натрію, 170—210 кг/м<sup>3</sup> хлориду натрію, до 7 кг/м<sup>3</sup> сульфату натрію. При цьому вміст в електролізі хлорату натрію NaClO<sub>3</sub> звичайно не перевищує 0,3 кг/м<sup>3</sup>, а гіпохлорит і карбонат натрію відсутні.

Якість анодного газу — хлор-газу, що виходить із електролізера, повинна перебувати в межах, % об: Cl<sub>2</sub> — 96,5?98,0; H<sub>2</sub>O — 1,0?2,5; H<sub>2</sub> — 0,1?0,5; CO<sub>2</sub> — 0,1?0,3.

Діоксид вуглецю попадає в хлор-газ із аноліта, тому що сода, що надходить до нього з розсолем, повністю розкладається. У хлор-газі втримується також 0,1—0,5 % азоту, що попадає з підсмоктуваним повітрям, тому що електролізер працює з розрідженням в анодному просторі. Водень, виведений з електролізера, повинен містити не менше 99,9 % об. водню, інше — повітря. Хлор у водні повинен бути відсутнім.

Розсіл подають в електролізер з розрахунку  $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $1,3 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/год. на кожний кА навантаження, що забезпечує при оптимальній температурі електроліту 90—95 °С одержання електролізу з регламентною концентрацією.

Дуже важливо підтримувати високий рівень аноліта в електролізері. Рівень аноліта повинен бути вище верхньої частини

катода з нанесеною діафрагмою не менше ніж на 0,3 м (рис. 3.27), тому що при цьому забезпечується рівномірна фільтрація через діафрагму.

Для зміни протікаємості діафрагми можна зменшувати рівень католіта, нахиляючи вертикальну трубу зливального пристрою, що шарнірно з'єднана з вивідним патрубком електролугу (рис. 3.28).

Рівень аноліту контролюють за допомогою поплавкового рівнеміра в кришці електролізера, температуру — термометром, швидкість подачі розсолу — за допомогою ротаметра.

Для електролізу розчину хлориду калію використовують ті ж самі електролізери, що й для електролізу хлориду натрію. Розчин, який використовують для електролізу, містить хлориду калію 345—370 кг/м<sup>3</sup>, іонів кальцію й магнію в сумі не більше  $7 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> (більше, ніж у розчині хлориду натрію через більш високу розчинність солей кальцію в розчині КС1).

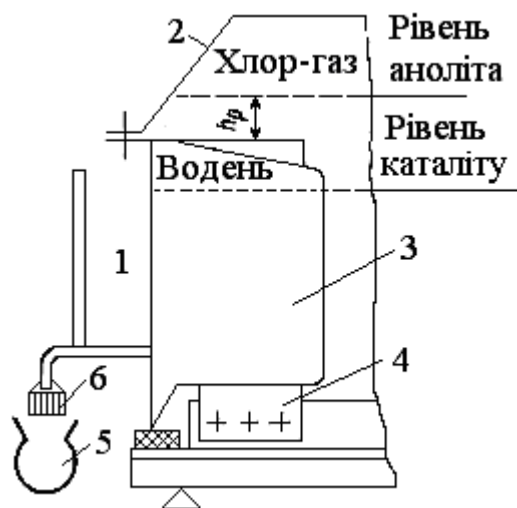


Рис. 3.27. Діафрагменний електролізер: 1 — корпус катода; 2 — кришка; 3 — катодний елемент; 4 — анод; 5 — колектор електролугу; 6 — зливальний пристрій

В електролізерах одержують електролуг, що містить 140—175 кг/м<sup>3</sup> гідроксиду калію й до 0,35 кг/м<sup>3</sup> хлорату калію КС1О<sub>3</sub>.

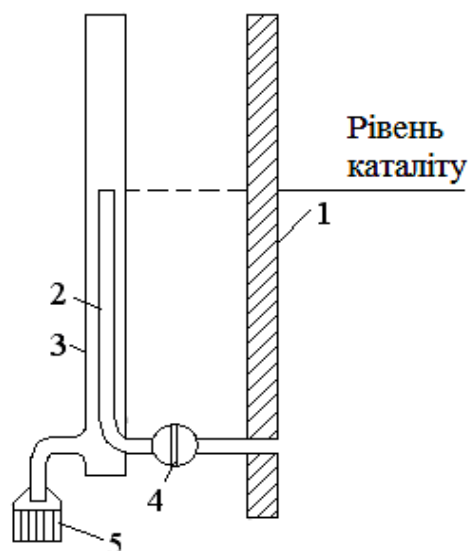


Рис. 3.28. Зливальний пристрій: 1 — стінка катода; 2 — внутрішня труба; 3 — зовнішня труба; 4 — шарнір; 5 — переривник струменя (струму)

Хлор і водень за складом близькі до газів, які утворюються при електролізі розчину хлориду натрію. Вихід за струмом гідроксиду калію становить 95 %. Напряга електролізу трохи нижче через більш високу електропровідність розчину хлориду калію. Тому що молекулярна маса гідроксиду калію більше, ніж гідроксиду натрію, тому відповідно нижче питома витрата електроенергії.

При експлуатації виробництва гідроксиду калію необхідний ретельний контроль температури розчину хлориду калію, тому що зниження температури може призвести до випадіння твердої фази, що забиває апаратуру.

### 3.12. Технологічний розрахунок відділення електролізу хлористого натрію з одержанням гідроксиду натрію, хлору та водню

Вихідні дані: продуктивність цеху 72000 т/рік; склад очищеного розсолу, г/дм<sup>3</sup>: NaCl 310; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,4; NaOH 0,09; склад електродів, г/дм<sup>3</sup>: NaOH 132; NaCl 187; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,17; температура

електролізу 95 °С; вихід за струмом 97 %; амперне навантаження 50 кА; тиск в електролізері 101275 Па; температура розсолу, який поступає, 90 °С.

### 3.12.1. Розрахунок матеріального балансу відділення електролізу хлористого натрію

Годинна продуктивність відділення за NaOH:

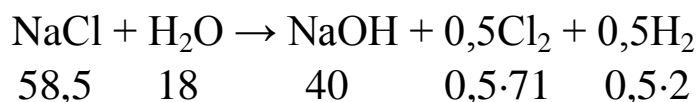
$$\frac{72000 \cdot 1000}{24 \cdot 360} = 8333,33 \text{ кг/год.},$$

де 360 — число робочих днів на рік.

З урахуванням втрат на стадіях виробництва (згідно практичним даним втрати NaOH звичайно не перевищують 3 %):

$$m(\text{NaOH}) = 8333,33 \cdot 1,03 = 8583,33 \text{ кг/год.}$$

Основна реакція, що протікає при електролізі:



За реакцією на одержання 8583,33 кг/год. NaOH витрачається NaCl:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{8583,33 \cdot 58,5}{40} = 12553,12 \text{ кг/год.}$$

Необхідний об'єм електролугу:

$$V_{\text{ел}} = \frac{8583,33}{132} = 65,02 \text{ м}^3/\text{год.}$$

У цій кількості електролугу міститься, кг/год.:

|                             |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| $m(\text{NaOH})$            | 8583,33;                       |
| $m(\text{NaCl})$            | $65,02 \cdot 187 = 12158,74$ ; |
| $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ | $65,02 \cdot 4,17 = 271,13$ ;  |

Усього 21013,2.

Загальна кількість NaCl, що надходить на електроліз:

$$m(\text{NaCl}) = 12553,12 + 12158,74 = 24711,86 \text{ кг/год.}$$

Ступінь розкладання NaCl:

$$a_n = \frac{12553,12}{24711,86} = 0,508.$$

Об'єм очищеного розсолу, що надходить на електроліз:

$$V_{o.p} = \frac{24711,86}{310} = 79,72 \text{ м}^3/\text{год.}$$

З очищеним розсолом надходить, кг/год.:

$$m(\text{NaOH}) \quad 79,72 \cdot 0,09 = 7,17;$$

$$m(\text{NaCl}) \quad 24711,86;$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \quad 79,72 \cdot 3,4 = 271,05;$$

$$\text{Усього} \quad 24990,08.$$

Кількість води, що надходить із розсолом:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 79,72 \cdot 1162,7 = 92690,44 \text{ кг/год.},$$

де 1162,7 — густина розсолу при 80 °С, кг/м<sup>3</sup>.

Кількість води, що витрачається при електролізі:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{12553,12 \cdot 18}{58,5} = 3862,50 \text{ кг/год.}$$

Кількість хлору, що утворився:

$$m(\text{Cl}_2) = \frac{12553,12 \cdot 71 \cdot 0,5}{58,5} = 7617,71 \text{ кг/год.}$$

або

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{7617,71}{3,209} = 2373,86 \text{ м}^3/\text{год.},$$

де 3,209 — густина хлору при нормальних умовах, кг/м<sup>3</sup>.

При температурі 95 °С й тиску 101325 Па вміст пари води у вологому хлорі становить 4,039 кг/м<sup>3</sup>, тоді кількість водяної пари, яку виносить хлор:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2373,86 \cdot 4,039 = 9588,02 \text{ кг/год.}$$

Кількість водню, що утворився:

$$m(\text{H}_2) = \frac{12553,12 \cdot 0,5 \cdot 2}{58,5} = 214,58 \text{ кг/год.}$$

або

$$V(\text{H}_2) = \frac{214,58}{0,0899} = 2386,87 \text{ м}^3/\text{год.},$$

де 0,0899 — густина водню при нормальних умовах, кг/м<sup>3</sup>.

При розрахунках приймаємо, що кількість пари води, винесеної 1 м<sup>3</sup> хлору й водню однакова, тоді кількість водяної пари, яку виносить водень:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2386,87 \cdot 4,039 = 9640,57 \text{ кг/год.}$$

Кількість води, що міститься в електролугах:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 92690,44 - 3862,50 - 9588,02 - 9640,57 = 69599,35 \text{ кг/год.}$$

Підсумки розрахунків матеріального балансу відділення електролізу хлористого натрію наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Матеріальний баланс відділення електролізу

| Компоненти                      | Прихід              |                      |          |                |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|----------|----------------|
|                                 | З очищеним розсолом | Від хімічної реакції | Разом    | З електролугом |
| 1                               | 2                   | 3                    | 4        | 5              |
| NaCl                            | 24711,86            | —                    | 24711,86 | 12158,74       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 271,05              | —                    | 271,05   | 271,05         |
| NaOH                            | 7,17                | 8583,33              | 8590,50  | 8590,50        |



Продовж. табл. 3.16

| 1                               | 2                  | 3        | 4         | 5         |
|---------------------------------|--------------------|----------|-----------|-----------|
| H <sub>2</sub> O                | 92690,44           | —        | 92690,44  | 69599,35  |
| H <sub>2</sub>                  | —                  | 214,58   | 214,58    | —         |
| Cl <sub>2</sub>                 | —                  | 7617,71  | 7617,71   | —         |
| Усього                          | 117680,52          | 16415,62 | 134096,14 | 90619,64  |
| Компоненти                      | Витрата            |          |           |           |
|                                 | На хімічну реакцію | З воднем | З хлором  | Разом     |
| NaCl                            | 12553,12           | —        | —         | 24711,86  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | —                  | —        | —         | 271,05    |
| NaOH                            | —                  | —        | —         | 8590,50   |
| H <sub>2</sub> O                | 3862,50            | 9640,57  | 9588,02   | 92690,44  |
| H <sub>2</sub>                  | —                  | 214,58   | —         | 214,58    |
| Cl <sub>2</sub>                 | —                  | —        | 7617,71   | 7617,71   |
| Усього                          | 16415,62           | 9855,15  | 17205,73  | 134096,14 |

### 3.12.2. Матеріальний баланс електролізера

Мольна концентрація розсолу, який надходить:

$$m_{\text{роз}} = \frac{1000 \cdot c}{M \cdot (\rho - c)},$$

де  $c$  — концентрація розсолу, г/дм<sup>3</sup>;  $M$  — молярна маса NaCl, г/моль;  $\rho$  — густина розсолу, г/дм<sup>3</sup>.

$$m_{\text{роз}} = \frac{1000 \cdot 310}{58,5 \cdot (1162,7 - 310)} = 6,21 \text{ кмоль/г.}$$

Кількість води, що надходить із розсолем в анодний простір:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{A \cdot I \cdot \eta}{\alpha_n \cdot m_0},$$

де  $A = 37,2$ ;  $I$  — амперне навантаження, кА;  $\eta$  — вихід за струмом;  $\alpha_n$  — ступінь розкладання NaCl.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 6,21} = 571,91 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів хлору, що надходять із розсолом:

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{\alpha_n \cdot 10^3};$$

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 10^3} = 126,08 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів хлору, що надходять із катодного простору:

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot A \cdot I \cdot n_a}{10^3},$$

де  $n_a$  — число переносу іонів Cl,  $n_a = 0,65$ .

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,65}{10^3} = 42,92 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів натрію, які надходять з розсолом в анодний простір:

$$m(\text{Na}) = \frac{23 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{\alpha_n \cdot 10^3};$$

$$m(\text{Na}) = \frac{23 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 10^3} = 81,69 \text{ кг/год.}$$

Кількість води, що надходить із електролітом у катодний простір:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = A \cdot I \left[ \frac{\eta}{\alpha_n \cdot m_0} - \frac{18 \cdot \eta}{2 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{p'}{p - p'} \right) \right],$$

де  $p'$  — парціальний тиск пари води в хлор-газі над аналітом, Па;  
 $p$  — загальний тиск вологого газу, Па.

Парціальний тиск пари води у вологому хлор-газі становить 84510 Па:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 37,2 \cdot 50 \left[ \frac{0,97}{0,508 \cdot 6,21} - \frac{18 \cdot 0,97}{2 \cdot 10^3} \left( \frac{84510}{101275 - 84510} \right) \right] = 490,06 \text{ год.}$$

Кількість пари води, що виноситься хлор-газом:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = A \cdot I \cdot \left[ \frac{18 \cdot \eta}{2 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{p'}{p - p'} \right) \right];$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 37,2 \cdot 50 \cdot \left[ \frac{18 \cdot 0,97}{2 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{84510}{101275 - 84510} \right) \right] = 81,85 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів хлору, що надходять у катодний простір:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{35,5 \cdot A \cdot I}{10^3} \cdot \left[ \frac{\eta}{\alpha_n} + n_a - \eta \right];$$

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{35,5 \cdot 37,2 \cdot 50}{10^3} \cdot \left[ \frac{0,97}{0,508} + 0,65 - 0,97 \right] = 104,95 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів хлору, що розряджаються з виділенням газоподібного хлору:

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{10^3};$$

$$m(\text{Cl}) = \frac{35,5 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{10^3} = 64,05 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів натрію, що надходять у катодний простір:

$$m(\text{Na}) = \frac{23 \cdot A \cdot I}{\alpha_n \cdot 10^3};$$

$$m(\text{Na}) = \frac{23 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 10^3} = 81,69 \text{ кг/год.}$$

Кількість води, що витрачається на хімічну реакцію:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{10^3};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{10^3} = 32,48 \text{ кг/год.}$$

Кількість водню, що виділився:

$$m(\text{H}_2) = \frac{A \cdot I \cdot \eta}{10^3};$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{10^3} = 1,80 \text{ кг/год.}$$

Кількість пари води, винесеної водень газом:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{2 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{p'}{p - p'} \right);$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{2 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{84510}{101275 - 84510} \right) = 81,85 \text{ кг/год.}$$

Кількість води, що відходить з електролугами:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{A \cdot I}{10^3} \cdot \left( \frac{1000 \cdot \eta}{\alpha_n \cdot m_0} - 1 - 18 \cdot \eta \cdot \left( 1 + \frac{p'}{p - p'} \right) \right);$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{37,2 \cdot 50}{10^3} ?$$

$$? \left[ \frac{1000 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 6,21} - 1 - 18 \cdot 0,97 \left( 1 + \frac{84510}{101275 - 84510} \right) \right] = 373,87 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів хлору, що йдуть із електролугами:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{35,5 \cdot A \cdot I}{10^3} \cdot \left( \frac{\eta}{\alpha_n} - \eta \right);$$

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{35,5 \cdot 37,2 \cdot 50}{10^3} \cdot \left( \frac{0,97}{0,508} - 0,97 \right) = 62,03 \text{ кг/год.}$$

Кількість іонів натрію, що йдуть із електролугами:

а) у вигляді NaOH:

$$m(\text{Na}^+) = \frac{23 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{10^3};$$

$$m(\text{Na}^+) = \frac{23 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{10^3} = 41,50 \text{ кг/год.};$$

б) у вигляді NaCl:

$$m(\text{Na}^+) = \frac{23 \cdot A \cdot I \cdot \eta}{10^3 \cdot \alpha_n} \cdot (1 - \alpha_n);$$

$$m(\text{Na}^+) = \frac{23 \cdot 37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{10^3 \cdot 0,508} \cdot (1 - 0,508) = 40,19 \text{ кг/год.}$$

Кількість розсолу, що надходить в електролізер:

$$m(\text{Na}^+) = \frac{A \cdot I \cdot \eta}{10^3 \cdot \alpha_n} \cdot \left( \frac{1000}{m_0} + 58,5 \right);$$

$$m(\text{Na}^+) = \frac{37,2 \cdot 50 \cdot 0,97}{0,508 \cdot 10^3} \cdot \left( \frac{1000}{6,21} + 58,5 \right) = 779,58 \text{ кг/год.}$$

Кількість лугів, що утворюються в електролізері:

$$m_{\text{е.л.}} = \frac{\Phi \cdot I}{10^3} \cdot \left[ \frac{\eta}{\alpha n} \cdot \left( \frac{1000}{m_0} + 58,5 \right) - 18 \cdot \eta \cdot \left( \frac{p'}{p - p'} \right) - 58,5 \cdot \eta \right];$$

$$m_{\text{е.л.}} = \frac{37,2 \cdot 50}{10^3} \times$$

$$? \left[ \frac{0,97}{0,508} \cdot \left( \frac{1000}{6,21} + 58,5 \right) - 18 \cdot 0,97 \cdot \left( \frac{84510}{101275 - 84510} \right) \right] - 58,5 \cdot 0,97 = 510,43 \text{ кг/год.}$$

Підсумки розрахунків матеріального балансу електролізера надано в табл. 3.7.

Таблиця 3.7. Матеріальний баланс електролізера

| Статті приходу                                    | кг/год. | Статті витрати  | кг/год. |
|---|---------|---|---------|
| 1   | 2       | 3   | 4       |
| <b>Анодний простір</b>                            |         |   |         |
| Вода з розсолом                                   | 571,91  | Вода в катодний простір   | 490,06  |
| Іони $\text{Cl}^-$ із розсолом                    | 126,08  |   |         |
| Перенос іонів $\text{Cl}^-$ із катодного простору | 42,92   | Пари води, винесені хлоргазом                                     | 81,85   |
| Іони $\text{Na}^+$ з розсолом                     | 81,69   | Іони хлору з виділенням $\text{Cl}_2$                             | 64,05   |
|   |         | Іони $\text{Cl}^-$ у катодний простір                             | 104,95  |
|   |         | Іони $\text{Na}^+$ у катодний простір                             | 81,69   |
| Разом   | 822,60  | Разом   | 822,60  |
| <b>Катодний простір</b>                           |         |   |         |
| Вода з анодного простору                          | 490,06  | Вода на хімічну реакцію   | 32,48   |
| Іони $\text{Cl}^-$ із анодного простору           | 104,95  | Газоподібний водень   | 1,80    |
|   |         | Пара води, яка виноситься водень-газом                            | 81,85   |
| Іони $\text{Na}^+$ з анодного простору            | 81,69   | Вода з електролугами  | 373,87  |
|   |         | Іони $\text{Cl}^-$ в анодний простір                              | 42,92   |
|   |         | Іони $\text{Cl}^-$ із електролугами                               | 62,03   |
|   |         | Іони $\text{Na}^+$ з електролугами:<br>а) у вигляді $\text{NaOH}$ | 41,50   |
|   |         |   |         |
| Разом   | 676,7   | Разом   | 676,64  |
| <b>По електролізу в цілому</b>                    |         |   |         |
| Вода з розсолом                                   | 571,91  | Вода на хімічну реакцію   | 32,48   |
| Іони $\text{Cl}^-$ з розсолом                     | 126,08  |   |         |
| Іони $\text{Na}^+$ з розсолом                     | 81,69   | Пари води, винесені водень-газом                                  | 81,85   |
|   |         | Пари води, винесені хлор-газом                                    | 81,852  |
|   |         | Вода з електролугами  | 373,87  |

Продовж. табл. 3.7

| 1      | 2      | 3   | 4      |
|--------|--------|---|--------|
|        |        | Газоподібний водень   | 1,80   |
|        |        | Газоподібний хлор   | 64,05  |
|        |        | Іони $\text{Cl}^-$ з електролугами                                | 62,03  |
|        |        | Іони $\text{Na}^+$ з електролугами:<br>а) у вигляді $\text{NaOH}$ | 41,50  |
|        |        | б) у вигляді $\text{NaCl}$  | 40,19  |
| Всього | 779,68 | Всього  | 779,62 |

$$\text{Похибка балансу: } \Delta = \frac{779,68 - 779,62}{779,68} \cdot 100 = 0,008 \text{ \%}.$$

### 3.12.3. Тепловий баланс електролізера

Рівняння теплового балансу в загальному вигляді:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7,$$

де  $\Phi_1$  — тепловий потік розсолу, Вт;  $\Phi_2$  — теплота Джоуля-Ленца, Вт;  $\Phi_3$  — тепловий потік католіту, Вт;  $\Phi_4$  — тепловий потік пари води, Вт;  $\Phi_5$  — тепловий потік хлор-газу, Вт;  $\Phi_6$  — тепловий потік водень-газу, Вт;  $\Phi_7$  — тепловтрати в навколишнє середовище, Вт.

Тепловий потік розсолу:

$$\Phi_1 = m_p \cdot c_p \cdot t_p,$$

де  $c_p$  — питома теплоємність розсолу, Дж/(кг·К);

$$c_p = 3,65 \text{ кДж/(кг·К)};$$

$$\Phi_1 = \frac{779,68}{3600} \cdot 3650 \cdot 90 = 71145,8 \text{ Вт}.$$

Теплота, що виділяється електролітичними струмами (теплота Джоуля-Ленца):

$$\Phi_2 = m_{\text{NaOH}} (2409 \cdot 10^3 \cdot U - 5673 \cdot 10^3),$$

де  $U$  — напруга електролізу, В.

$$\Phi_2 = (72,17 / 3600) \cdot (2409 \cdot 10^3 \cdot 3,52 - 5673 \cdot 10^3) = 56266,14 \text{ Вт.}$$

Тепловий потік католіту:

$$\Phi_3 = m_{\text{к}} \cdot c_{\text{к}} \cdot t_{\text{к}},$$

де  $c_{\text{к}}$  — питома теплоємність католіту, Дж/(кг·К),

$$c_{\text{к}} = 3,79 \text{ кДж/(кг·К)};$$

$$\Phi_3 = \frac{510,43}{3600} \cdot 3790 \cdot 95 = 51050,09 \text{ Вт.}$$

Тепловий потік пари води:

$$\Phi_4 = m_{\text{води}} \cdot i = m_{\text{NaOH}} \cdot S \cdot I,$$

де  $i$  — ентальпія пари води, Дж/кг;  $i = 2671$  кДж/кг;  $S$  — кількість випареної води на 1 кг виробленого NaOH, кг/кг.

$$S = 1,11 \cdot U - 2,58 - \Delta t \frac{0,082 \cdot 10^{-2}}{\alpha_n} - q,$$

де  $\Delta t$  — різниця температур електролізу й вхідного розсолу, °С;  
 $q$  — емпіричний коефіцієнт.

$$S = 1,11 \cdot 3,52 - 2,58 - 5 \frac{0,082 \cdot 10^{-2}}{0,508} - 0,15 = 1,17 \text{ кг/кг};$$

$$\Phi_4 = \frac{72,17 \cdot 1,17}{3600} \cdot 2617 \cdot 10^3 = 62648,84 \text{ Вт.}$$

Тепловий потік хлор-газу:

$$\Phi_5 = m_{\text{ХГ}} \cdot c_{\text{ХГ}} \cdot t_{\text{ХГ}},$$

де  $c_{\text{ХГ}}$  — питома теплоємність хлор-газу;  $c_{\text{ХГ}} = 548$  Дж/(кг К).



$$\Phi_5 = \frac{64,05}{3600} \cdot 548 \cdot 95 = 926,23 \text{ Вт.}$$

Тепловий потік водень-газу:

$$\Phi_6 = m_{\text{ВГ}} \cdot c_{\text{ВГ}} \cdot t_{\text{ВГ}},$$

де  $c_{\text{ВГ}}$  — питома теплоємність водень-газу,

$$c_{\text{ВГ}} = 27,28 + 3,26 \cdot 0,368 + \frac{0,52}{0,368^2 \cdot 10} = 28,86 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$c_{\text{ВГ}} = \frac{28,86 \cdot 10^3}{2} = 14430 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$\Phi_6 = \frac{1,8}{3600} \cdot 14430 \cdot 95 = 685,43 \text{ Вт.}$$

Теплові втрати в навколишнє середовище:

$$\Phi_7 = \Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4 - \Phi_5 - \Phi_6;$$

$$\Phi_7 = 71145,8 + 56266,14 - 51050,09 - 62648,84 - 926,23 - 685,43 = 12101,35 \text{ Вт.}$$

Підсумки розрахунків теплового балансу електролізера наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8. Тепловий баланс електролізера

| Статті приходу                   | Вт        | Статті витрати                       | Вт   |
|----------------------------------|-----------|--------------------------------------|--|
| Тепловий потік розсолу, $\Phi_1$ | 71145,8   | Тепловий потік католіту, $\Phi_3$    | 51050,09                                       |
| Теплота Джоуля-Ленца, $\Phi_2$   |           | 56266,14                             | Тепловитрати в навколишнє середовище, $\Phi_6$ |
|                                  |           | Тепловий потік пари води, $\Phi_4$   | 62648,84                                       |
|                                  |           | Тепловий потік хлор-газу, $\Phi_5$   | 926,23   |
|                                  |           | Тепловий потік водень-газу, $\Phi_6$ | 685,43   |
| Усього                           | 127411,94 | Усього                               | 127411,94                                      |

### 3.12.4. Конструктивні розрахунки електролізера

Геометричні розміри анода:

$$h_a \cdot b_a \cdot d_a = 1050 \cdot 250 \cdot 25 \text{ мм.}$$

Поверхня анода:

$$S_a = 2 \cdot h_a \cdot b_a + 2 h_a \cdot d_a;$$

$$S_a = 2 \cdot 0,25 \cdot 1,05 + 2 \cdot 0,02 \cdot 1,05 = 0,58 \text{ м}^2.$$

Одна торцева грань в роботі практично не приймає участі, тоді:

$$S_a = 2 \cdot b_a \cdot h_a + d_a \cdot h_a.$$

З врахуванням ізоляції й закладення  $h_a = 950$  мм:

$$S_a = 2 \cdot 0,25 \cdot 0,95 + 0,025 \cdot 0,95 = 0,499 \text{ м}^2.$$

Загальна поверхня анодів при щільності струму  $1450 \text{ А/м}^2$ :

$$\Sigma S = \frac{50000}{1450} = 34,48 \text{ м}^2,$$

де 50000 — струмове навантаження на електролізер, А.

Теоретична кількість анодів:

$$n_a = \frac{\Sigma S}{S_a};$$

$$n_a = \frac{34,48}{0,499} = 69.$$

Аноди розташовуємо в електролізері в 4 ряди по 21 одиниці й приймаємо загальне число анодів 84.

Анодна щільність струму:

$$D_a = \frac{50000}{84 \cdot 0,499} = 1193 \text{ А/м}^2.$$

Геометричні розміри катодної кишені:

$$S_{\text{к}} = 2 \cdot b_{\text{к}} \cdot h_{\text{к}} + 2 \cdot d_{\text{к}} \cdot h_{\text{к}};$$

$$S_{\text{к}} = 2 \cdot 0,22 \cdot 1,05 + 2 \cdot 0,05 \cdot 1,05 = 0,51 \text{ м}^2.$$

Поверхня заокруглень:

$$S_3 = \pi \cdot r \cdot h;$$

$$r = 15 \text{ мм};$$

$$S_3 = 3,14 \cdot 0,015 \cdot 1,05 = 0,049 \text{ м}^2.$$

Закруглень на 6 менше ніж анодів  $n_3 = 84 - 6 = 78$ .

Поверхня катода, що залишилася, складається із двох циркуляційних каналів шириною 220 мм:

$$S_{\text{зал}} = 1,05 \cdot 0,22 \cdot 2 = 0,462 \text{ м}^2.$$

Загальна поверхня катода:

$$S_{\text{к}} = 84 \cdot 0,51 + 78 \cdot 0,049 + 0,462 = 47,124 \text{ м}^2.$$

Катодна щільність струму:

$$D_{\text{к}} = \frac{50000}{47,124} = 1061 \text{ А/м}^2.$$

Довжина електролізера:

$$L = 2r + 6a + 2b + 3c + 6d + 6e + 2f + 2q,$$

де  $a$  — ширина анода, мм;  $r$  — товщина корпусу, мм;  $b$  — ширина циркуляційного каналу, мм;  $c$  — відстань між анодами в рядах, мм;  $d$  — радіус закріплення, мм;  $e$  — відстань від анода до сітки, мм;  $f$  — катодний простір від стінки електролізера до сітки, мм;  $q$  — товщина ізоляції, мм.

$$L = 2 \cdot 5 + 6 \cdot 250 + 2 \cdot 220 + 3 \cdot 50 + 6 \cdot 15 + \\ + 6 \cdot 5 + 2 \cdot 80 + 2 \cdot 30 = 2440 \text{ мм}.$$

Ширина електролізера:

$$S = 2r + 15 \quad k + 15l + 2m + 2f + 2q,$$

де  $k$  — товщина анода, мм;  $l$  — відстань між анодами, мм;  $m$  — відстань між анодом і сіткою, мм.

$$S = 2 \cdot 5 + 15 \cdot 50 + 15 \cdot 80 + 2 \cdot 15 + 2 \cdot 80 + 2 \cdot 20 = 2360 \text{ мм.}$$

Висота електролізера:

$$H = \rho + h + r + t + s + i,$$

де  $\rho$  — товщина днища, мм;  $h$  — висота анода, мм;  $r$  — максимальний рівень аналіту над верхнім краєм катода, мм;  $t$  — товщина кришки, мм;  $s$  — висота кришки, мм;  $i$  — висота швелера, мм.

$$H = 50 + 1050 + 300 + 50 + 210 + 120 = 1780 \text{ мм.}$$

Визначаємо діаметр патрубку подачі розсолу:

$$D_1 = 1,13 \sqrt{\frac{m_p}{\rho_p \cdot \omega}} = 1,13 \sqrt{\frac{117680,52}{3600 \cdot 0,1 \cdot 1162,7}} = 0,60 \text{ м.}$$

Визначаємо діаметр патрубку для відводу хлор-газу.

Густина хлору й водню:

$$\rho_{\text{хл}} = \frac{35,5}{22,4} \cdot \frac{273}{273 + 95} = 1,176 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\text{вод}} = \frac{18}{22,4} \cdot \frac{273}{273 + 95} = 0,596 \text{ кг/м}^3.$$

Масова частка хлору й водню в суміші:

$$\omega_{\text{хл}} = \frac{64,05}{64,05 + 81,85} \cdot 0,44 = 0,44;$$

$$\omega_{\text{вод}} = 1 - 0,44 = 0,56.$$

Об'ємна частка хлору й водню в суміші:

$$\varphi_{\text{хл}} = \frac{\omega_{\text{х.г.}} \cdot M_{\text{х.г.}}}{\omega_{\text{х.г.}} \cdot M_{\text{х.г.}} + \omega_{\text{вод}} \cdot M_{\text{вод}}} = \frac{0,44 \cdot 35,5}{0,44 \cdot 35,5 + 0,56 \cdot 18} = 0,61;$$

$$\varphi_{\text{вод}} = 1 - 0,61 = 0,39.$$

Густина хлор-газу:

$$\rho_{\text{хг}} = \rho_{\text{хл}} \cdot \varphi_{\text{хл}} + \rho_{\text{вод}} \cdot \varphi_{\text{вод}};$$

$$\rho_{\text{х.г.}} = 0,61 \cdot 1,182 + 0,39 \cdot 0,599 = 0,954 \text{ кг/м}^3;$$

$$D_2 = 1,13 \sqrt{\frac{m_{\text{х.г.}}}{\rho_{\text{х.г.}} \cdot \omega}} = 1,13 \sqrt{\frac{64,05 + 81,85}{3600 \cdot 5 \cdot 0,949}} = 0,0085 \text{ м.}$$

Визначаємо діаметр штуцера для виходу водень-газу.

Оскільки вміст водню в газі не великий, то прийемо густину водень-газу умовно рівною густині водяної пари, тоді:

$$D_3 = 1,13 \sqrt{\frac{m_{\text{в.г.}}}{\rho_{\text{в.г.}} \cdot \omega}} = 1,13 \sqrt{\frac{81,85 + 1,8}{3600 \cdot 5 \cdot 0,596}} = 0,1 \text{ м.}$$

### 3.12.5. Розрахунки електролізної апаратури на міцність

Розрахунок збірника електролугів. Місткість збірника визначаємо по формулі:

$$V = \frac{m \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi},$$

де  $V$  — місткість збірника, м<sup>3</sup>;  $m$  — масова витрата речовини, що надходить у збірник, м<sup>3</sup>/год.;  $\tau$  — час перебування речовини в збірнику, с;  $\rho$  — густина електролугів, кг/м<sup>3</sup>;  $\varphi$  — коефіцієнт заповнення збірника.

Густину електролугів визначаємо за формулою:

$$\rho = \frac{90619,64}{8590,5} \cdot 130 = 1371,35 \text{ кг/м}^3,$$

де 130 — концентрація NaOH в електролугах, г/дм<sup>3</sup>.

Приймаємо час перебування електролугів у збірнику 0,25 год., коефіцієнт заповнення — 0,8, тоді:

$$V = \frac{90619,64 \cdot 0,25}{1371,35 \cdot 0,8} = 20,65 \text{ м}^3.$$

Основним загальним критерієм для ємнісних апаратів є їхня місткість. Приймаємо збірник з місткістю  $21 \text{ м}^3$ .

**Розрахунок відцентрового насоса.** Роботу будь-якого насоса характеризують напором і потужністю при заданій витраті речовини, що перекачується. Корисну потужність на валу насоса розраховують по формулі:

$$N = \frac{Q \cdot \rho \cdot q \cdot H}{1000 \cdot \mu},$$

де  $N$  — потужність на валу, споживана насосом, кВт;  $Q$  — продуктивність насоса,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $\rho$  — густина рідини, що перекачується,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $q$  — прискорення сили ваги,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $\mu$  — загальний коефіцієнт корисної дії насоса.

Густину електролугів визначаємо за формулою:

$$\rho = \frac{90619,64}{8590,5} \cdot 130 = 1371,35 \text{ кг}/\text{м}^3,$$

де 130 — концентрація NaOH в електролугах,  $\text{г}/\text{дм}^3$ .

Об'ємна витрата електролугів, що перекачуються, становить:

$$Q = \frac{m}{3600 \cdot \rho};$$

$$Q = \frac{90619,64}{3600 \cdot 1371,35} = 0,019 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Отриманий напір насоса визначають по формулі:

$$H = H_T + (P_2 - P_1) / \rho g + h_{\text{вс}} + h.$$

Припустимо, що надлишковий тиск у видатковому резервуарі  $P_1 = 101275$  Па, а в прийомному —  $P_2 = 250000$  Па. Геометрична висота підйому рідини  $H_T = 20$  м, гідравлічний опір всмоктувального трубопроводу  $h_{вс} = 4$  м, а нагнітального  $h = 4$  м розсолу, тоді:

$$H = 20 + \frac{250000 - 101275}{1371,35 \cdot 9,81} + 4 + 4 = 39 \text{ м.}$$

Коефіцієнт корисної дії насоса  $0,75$  і визначаємо потужність на валу:

$$N = \frac{0,019 \cdot 1371,35 \cdot 9,81 \cdot 39}{1000 \cdot 0,75} = 13,29 \text{ кВт.}$$

Потужність електродвигуна приймаємо із запасом  $25\%$ , тоді необхідна потужність складе:

$$N = 1,25 \cdot 13,29 = 17 \text{ кВт.}$$

Отриманим даним відповідає відцентровий насос марки X 160/49/2, для якого в оптимальних умовах роботи:  $Q = 0,045 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $H = 49 \text{ м}$ ,  $\eta = 0,75$ .

Насос забезпечений електродвигуном АТ-291-2 номінальною потужністю  $N = 75$  кВт, коефіцієнт корисної дії електродвигуна  $\eta_{дв} = 0,89$ , частота обертання вала  $n = 48,3 \text{ с}^{-1}$ .

Приймаємо до установки 2 насоси, включаючи один працюючий, інший резервний.

### **3.12.6. Вибір апаратів для технологічної схеми та їх характеристика**

#### **Підігрівач розсолу**

Поверхня нагріву —  $60 \text{ м}^2$ .

Робочий тиск: у трубному просторі  $0,4 \text{ МПа}$ ;

у міжтрубному просторі  $0,2 \text{ МПа}$ .

Матеріал — титан ВТ-1-00.

Напірний бак для розсолу.

Діаметр — 4000 мм.

Висота — 4000 мм.

Місткість — 38 м<sup>3</sup>.

Матеріал — сталь вуглеводиста. Внутрішня поверхня бака футерована кислотостійкою цеглою по гумі.

### ***Електролізер БГК-50***

Струмове навантаження — 50 кА.

Катодна густина струму — 985 А/м<sup>2</sup>.

Середнє навантаження на електролізері — 3,675 В.

Робоча поверхня катода — 50 м<sup>2</sup>.

Робоча поверхня анода — 48 м<sup>2</sup>.

Довжина — 2426 мм, ширина — 2325 мм, висота — 1870 мм.

### ***Збірник електролітичних лугів***

Довжина — 3900 мм.

Ширина — 3500 мм.

Висота — 2800 мм.

Місткість — 39 м<sup>3</sup>.

Матеріал — сталь вуглеводиста.

### ***Насос для перекачки електролітичних лугів***

Обсягова подача — 85 м<sup>3</sup>/ год.

Напір — 0,286 МПа.

Матеріал — чавун.

### ***Гідравлічний затвор***

Діаметр — 219 мм.

Висота — 800 мм.

Матеріал — сталь вуглеводиста.

### ***Вогнеперешкоджувач***

Діаметр — 900 мм.

Висота — 1000 мм.

Матеріал — сталь вуглеводиста, мідь.



**Башта охолодження водню**

Діаметр — 1200 мм.

Висота — 8500 мм.

Середня частина башти заповнена керамічними кільцями  
«Рашига» 50×50.

Обсяг кілець — 5,6 м<sup>3</sup>.

Матеріал — сталь вуглеводиста.

**Питання для самоперевірки**

1. Напишіть основні реакції, що відбуваються в процесі електрохімічного розкладання повареної солі.
2. Три способи електрохімічного одержання гідроксидів металів з воднем і хлором.
3. Технологія виготовлення сировини для електрохімічного одержання гідроксидів металів з воднем і хлором.
4. Які реакції відбуваються при електролізі NaCl?
5. Як впливає температура на вихід за струмом?
6. Значення постійної Фарадея.
7. Як запобігти проникнення гідроксид-іонів в аноліт?
8. Як впливає товщина діафрагми на процес електролізу?
9. Які розчини рутенію і титану як і для чого наносять на поверхню аноду?
10. Зв'язок потенціалу аноду із щільністю струму.
11. Зв'язок виходу за струмом із водневим показником рН.
12. Як складають баланс напруги хлорного діафрагменного електролізера?
13. Що таке ступінь перетворення солі при електролізі?
14. Які речовини вводять в потік розсолу, який подається в електролізер при виробництві гідроксиду натрію?
15. Вимоги до очищеного розсолу в електролізерах з ОРТА.

16. Основні риси технологічної схеми очищення розсолу діафрагменного електролізу.
17. Для чого встановлюють гідрозатвор на колекторах водню і кисню?
18. Перелічити деталі та вузли, з яких складається діафрагменний монополярний електролізер.
19. Що таке ОРТА?
20. Порядок монтажу електролізера.
21. Накреслити схему біполярного діафрагменного електролізера.
22. Якими показниками характеризують електролізери різних марок?
23. Принципова схема осадження азбестової діафрагми на катоди хлорних електролізерів.
24. Як виготовляють азбополімерну мембрану?
25. Як і для чого контролюють рівень аноліта в кришці електролізера?
26. Згадайте формулу хлорату калію.
27. До чого призведе зниження температури в електролізері при виробництві хлориду калію.

## 4. РТУТНА ТЕХНОЛОГІЯ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ. ОЧИСТКА ХЛОРУ

Метод одержання хлору й розчинів гідроксидів лужних металів в електролітичних ваннах із ртутним катодом на відміну від методу зі сталевим катодом і фільтруючою діафрагмою дозволяє одержувати безпосередньо з ванни розчин гідроксиду лужного металу товарної концентрації з досить малим вмістом домішок.

У табл. 4.1 наведені дані з якості соди каустичної діафрагменної (після упарювання) і ртутної.

*Таблиця 4.1. Сода каустична діафрагменна і ртутна*

| Масова частка   | Сода діафрагменна |                 | Сода ртутна |             |            |
|---|-------------------|-----------------|-------------|-------------|------------|
|   | сорт РД, вищий    | сорт РД, перший | сорт РР     | сорт перший | сорт вищий |
| NaOH, %, не менше   | 46,0              | 44,0            | 43,0        | 45,0        | 46,0       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %, не більше                      | 0,4               | 0,8             | 0,3         | 0,2         | 0,15       |
| NaCl, %, не більше  | 3,0               | 3,8             | 0,03        | 0,01        | 0,007      |
| NaClO <sub>3</sub> , %, не більше                                   | 0,25              | 0,3             | 0,005       | 0,0001      | 0,0001     |
| Fe у перерахуванні на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не більше | 0,007             | 0,02            | 0,001       | 0,00009     | 0,00007    |

### 4.1. Теоретичні основи ртутної технології

Схема електролітичної ванни із ртутним катодом представлена на рис. 4.1.

Ванна складається із електролізера 1, руйнівника 2 і ртутного насосу 3. В електролізер 1 подають розчин хлориду металу й ртуть. У процесі електролізу на аноді 7 виділяється хлор і утворюються супутні домішки, а на ртутному катоді 6 — лужний метал, що утворює з ним сплав — амальгаму лужного металу.

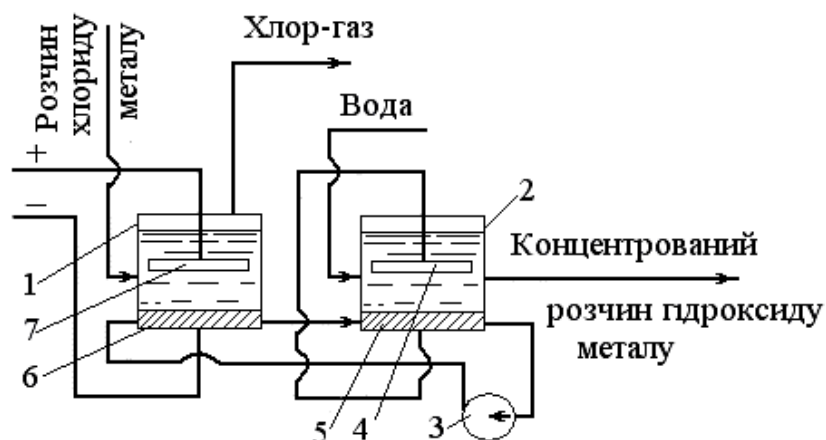
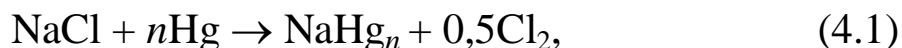


Рис. 4.1. Схема електролітичної ванни із ртутним катодом: 1 — електролізер; 2 — руйнівник амальгами; 3 — ртутний насос; 4 — графітовий катод (насадка) руйнівник; 5 — амальгамний анод; 6 — ртутний катод; 7 — анод

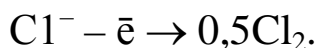
Збіднений хлоридом металу розчин, хлор-газ і амальгаму виводять із електролізера. Амальгама лужного металу попадає в руйнівник 2, у який подають воду. У руйнівнику є графітовий катод 4, що електрично накоротко замкнений із амальгамою, яка є в руйнівнику анодом 5. У руйнівнику в результаті електрохімічного процесу утворюється концентрований розчин гідроксиду металу. Ртуть із руйнівника 2 ртутним насосом 3 перекачується в електролізер.

**Процеси в електролізері.** Сумарна хімічна реакція, яка відбувається в електролізері з ртутним катодом:

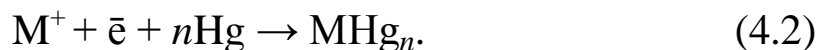


де  $\text{NaHg}_n$  — амальгама натрію.

На аноді, як і у випадку діафрагменного електролізера, відбувається окислювання іонів хлору:



На катоді йде відновлення іонів лужного металу з утворенням сплаву із ртуттю:



Завдяки утворенню сплаву електродний потенціал зміщується на величину  $\Delta G_{\text{ам}}/F$  ( $\Delta G_{\text{ам}}$  — ізобарно-ізотермічний потенціал утворення амальгами, Дж/моль $M^+$  ( $F$  — постійна Фарадея, Кл·Моль $^{-1}$ ) і стає, у випадку електролізу розчину хлориду натрію, майже на 1 В позитивного потенціалу виділення металевого натрію. Поряд з виділенням лужного металу, що утворює амальгаму, на ртутному катоді можливе виділення водню, рівноважний потенціал якого багато позитивніше стаціонарного потенціалу амальгамного електрода. Однак помітному виділенню водню на ртутному катоді перешкоджає висока перенапряга цієї реакції на ртуті.

На рис. 4.2 представлені поляризаційні криві виділення натрію й водню на ртуті з розчину хлориду натрію.

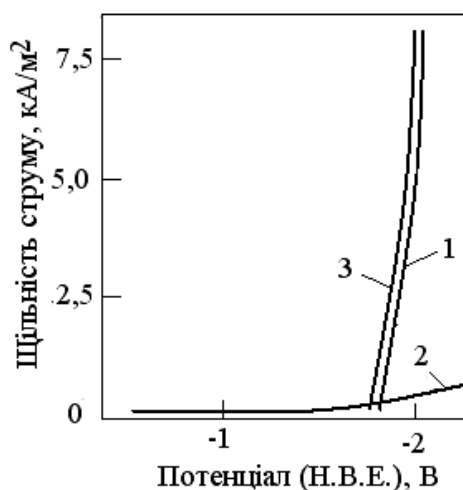


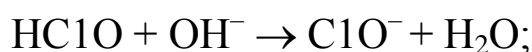
Рис. 4.2. Поляризаційні залежності виділення натрію й водню на ртутному катоді в розчині хлориду натрію: 1 — поляризаційна крива при виділенні натрію; 2 — поляризаційна крива при виділенні водню; 3 — сумарна поляризаційна крива

Внаслідок високої перенапряги процесу виділення водню на ртутному катоді, щільність струму виділення водню невисока й становить незначну частку від щільності струму розряду іонів натрію, що забезпечує можливість виділення натрію на ртутному катоді з високим виходом за струмом при негативному потенціалі — 1,8 В. Стандартні електродні потенціали при 25 °С, активностях, рівних одиниці, і тиску  $10^5$  Па наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2. Стандартні електродні потенціали при стандартних умовах

| Реакція   | $\varphi^\circ$ , В | Реакція   | $\varphi^\circ$ , В |
|---|---------------------|---|---------------------|
| $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$  | -3,05               | $1/2\text{Co}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Co}$   | -0,277              |
| $\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$  | -2,92               | $1/2\text{Ni}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Ni}$   | -0,250              |
| $\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$  | -2,92               | $1/2\text{Sn}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Sn}$   | -0,136              |
| $\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$  | -2,92               | $1/2\text{Pb}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Pb}$   | -0,126              |
| $1/2\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons 1/2\text{Ba}$                                   | -2,9                | $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$   | 0,000               |
| $1/2\text{Sr}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Sr}$                               | -2,89               | $1/2\text{S} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2\text{S}$                                     | 0,141               |
| $1/2\text{Ca}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Ca}$                               | -2,87               | $1/2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ | 0,17                |
| $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$  | -2,71               | $1/2\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Cu}$   | 0,345               |
| $1/3\text{Al}^{3+} + e \rightleftharpoons 1/3\text{Al} + 4/3\text{OH}^-$              | -2,35               | $1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{OH}^-$   | 0,40                |
| $1/2\text{Mg}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Mg}$                               | -2,34               | $1/2\text{I}_2 + e \rightleftharpoons \text{I}^-$   | 0,53                |
| $1/2\text{Be}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Be}$                               | -1,85               | $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  | 0,771               |
| $1/3\text{Al}^{3+} + e \rightleftharpoons 1/3\text{Al}$                               | -1,67               | $1/2\text{Hg}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Hg}$   | 0,799               |
| $1/2\text{Zn}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Zn} + 2\text{OH}^-$                | -1,21               | $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  | 0,800               |
| $1/2\text{Mn}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Mn}$                               | -1,18               | $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$                       | 0,81                |
| $1/2\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Zn} + 2\text{NH}_3$ | -1,03               | $1/2\text{Hg}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Hg}$   | 0,85                |
| $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$      | -0,83               | $1/2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Mn}^{2+}$               | 1,23                |
| $1/2\text{Zn}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Zn}$                               | -0,76               | $1/2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$   | 1,358               |
| $1/3\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons 1/3\text{Cr}$                               | -0,74               | $1/3\text{Au}^{3+} + e \rightleftharpoons 1/3\text{Au}$   | 1,5                 |
| $\text{CO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   | -0,49               | $1/2\text{H}_2\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$                            | 1,77                |
| $1/2\text{Fe}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Fe}$                               | -0,44               | $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$  | 1,84                |
| $1/2\text{Cd}^{2+} + e \rightleftharpoons 1/2\text{Cd}$                               | -0,40               | $1/2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{eF}^-$  | 2,65                |

Хлор, що виділяється на аноді, розчиняється й вступає в реакції з розчином хлориду натрію, аналогічні реакціям у хлорному електролізері із проточною діафрагмою, тобто:



При цьому утворюються хлорнуватиста кислота, гіпохлорит-іони, хлорати-іони й іони водню.

На катоді в результаті розряду іонів водню за реакцією  $\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow 0,5\text{H}_2 + \text{OH}^-$  утворюються гідроксид-іони, що вступають у реакцію із хлорнуватистою кислотою й нейтралізуючі іони водню:  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Поряд з виділенням водню на ртутному катоді протікають реакції відновлення хлору й хлорокислих сполук, що приводять до зниження виходу за струмом лужного металу:



Реакції (4.3) і (4.4) приводять, також як і реакція виділення водню, до підлучення прикатодного шару електроліту.

Можна відзначити, що реакція (4.3), що протікає також на катоді діафрагменних ванн, не призводить до зниження виходу за струмом гідроксиду, у той час як в електролізерах із ртутним катодом реакції (4.3—4.5) знижують вихід за струмом лужного металу.

Крім перерахованих реакцій може спостерігатися хімічна взаємодія амальгами лужного металу з кислим розчином в електролізері, що призводить до утворення водню. Однак звичайно швидкість цієї реакції менше швидкості інших побічних реакцій.

Таким чином, на ртутному катоді при електролізі протікають корисна реакція виділення лужного металу й побічні реакції виділення водню й відновлення розчиненого хлору й хлорокисних сполук. Вихід за струмом лужного металу може бути представлений у вигляді:

$$B_c = 1 - \frac{i_{H_2}}{i} - \frac{i_{\text{від}}}{i}, \quad (4.6)$$

де  $B_c$  — вихід за струмом лужного металу, частки одиниці;  $i_{H_2}$  — щільність струму розряду іонів водню,  $A/m^2$ ;  $i_{\text{від}}$  — щільність струму (сумарна) відновлення хлору й хлорокисних сполук,  $A/m^2$ ;  $i$  — щільність струму електролізу,  $A/m^2$ .

Щільність струму відновлення  $i_{\text{від}}$  визначається швидкістю попадання часток, що розряджаються, до катода (дифузійна кінетика) і залежить від концентрації хлору й хлорокисних сполук у розчині, температури й умов перемішування, тобто швидкостей потоку через електролізер розчину й ртутного катода. При звичайних умовах електролізу розчину хлориду натрію, коли концентрація розчину в електролізері становить  $280 \text{ кг/м}^3$ , температура  $80\text{—}85 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрація одержуваної амальгами натрію  $0,3\text{—}0,4 \text{ \% мас.}$ , щільність струму відновлення становить  $100\text{—}150 \text{ A/m}^2$ .

Перенапруга розряду іонів водню на амальгамі натрію пов'язане із щільністю струму залежністю Тафеля:

$$\Delta\varphi_{H_2} = \varphi_{H_{2,p}} - \varphi = \alpha + b \ln i_{H_2}, \quad (4.7)$$

де  $\Delta\varphi_{H_2}$  — перенапруга водню, В;  $\varphi_{H_{2,p}}$  — рівноважний потенціал водневого електрода, В;  $\varphi$  — потенціал ртутного катода під струмом;  $\alpha$  й  $b$  — константи рівняння Тафеля (у випадку електролізу нейтрального розчину хлориду натрію  $\alpha = 1,8 \text{ В}$ ;  $b = 2RT/F$ );  $i_{H_2}$  — щільність струму розряду іонів водню.

Підставляючи в рівняння (4.7) вхідні в нього величини, одержимо для випадку виділення на катоді натрію:



$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} - \varphi_{\text{про,ам}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Na}^+}}{\alpha_{\text{NaHg}_n}} + \Delta\varphi_{\text{ам}} = 1,8 + \frac{2RT}{F} \ln i_{\text{H}_2}, \quad (4.8)$$

де перший член лівої частини — це рівноважний потенціал водневого електрода в розчині з активністю іонів водню  $\alpha_{\text{H}^+}$  кмоль/м<sup>3</sup> і при тиску водню  $P_{\text{H}_2}$ ; другий член — стаціонарний потенціал амальгамного електрода;  $\varphi_{\text{про,ам}}$  — стандартний потенціал, В;  $\alpha_{\text{Na}^+}$  — активність іонів натрію в розчині, кмоль/м<sup>3</sup>;  $\alpha_{\text{NaHg}_n}$  — активність металевого натрію в амальгамі, кмоль/м<sup>3</sup>;  $\Delta\varphi_{\text{ам}}$  — поляризація амальгамного електрода при щільності струму електролізу  $i$ ;  $\Delta\varphi_{\text{ам}} = k \cdot i$ , де  $i$  — В А/м<sup>2</sup>, до  $7 \cdot 10^{-6}$  А/м<sup>2</sup>;  $\Delta\varphi_{\text{ам}}$  у В. З огляду на те, що:

$$\varphi_{\text{про,ам}} = -1,8;$$

$$a \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} = -2,303 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}.$$

Одержимо:

$$i_{\text{H}_2} = \frac{\alpha_{\text{NaHg}_n}^{1/2}}{\alpha_{\text{Na}^+}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/4}} \cdot \exp\left(-\frac{2,303 \text{pH}}{2}\right) \cdot \exp\left(\frac{kiF}{2RT}\right). \quad (4.9)$$

Згідно формули (4.9) швидкість розряду водню зростає при зниженні парціального тиску водню та рН розчину, збільшенні концентрації амальгами натрію, зниженні концентрації хлориду натрію в розчині, підвищенні щільності струму електролізу, зниженні температури. При звичайних умовах електролізу ( $t = 85$  °С,  $C_{\text{NaCl}} = 270$  кг/м<sup>3</sup>, концентрація амальгами натрію 0,35 % мас., рН розчину у ванні 4,0) величина щільності струму розряду водню становить 50—100 А/м<sup>2</sup>.

З огляду на щільність струму відновлення хлорокисних сполук і виділення водню, величину виходу за струмом натрію при електролізі розчину хлориду натрію можна оцінити за формулою:

$$V_{\text{cNa}^+} = 1 - \frac{75}{i} - \frac{125}{i}, \quad (4.10)$$

де  $i$  — щільність струму електролізу в  $\text{A}/\text{m}^2$ .

Слід зазначити, що щільність струму виділення водню в істотному ступені залежить від умов електролізу, головним чином від наявності забруднень на поверхні ртутного катода. Домішки, що втримуються в розчині, наприклад, іони заліза й інших металів, розряджаються на катоді, що призводить до збільшення в'язкості ртутного катода, зниження лінійної швидкості його протікання й, у деяких випадках, появи на поверхні ртутного катода «острівців» металів, що виділилися, на яких перенапряга водню істотно нижче, ніж на ртуті. Все це сприяє прискоренню виділення водню, підлюговуванню розчину електроліту, підвищенню концентрації в розчині хлорокисних сполук і зниженню виходу за струмом лужного металу як за рахунок прискорення виділення водню на катоді, так і за рахунок збільшення щільності відновлення розчиненого хлору й хлорокисних сполук. Тому основними умовами досягнення високих виходів за струмом лужного металу є інтенсивне перемішування ртутного катода, що досягається при високій лінійній швидкості його руху, і висока чистота розчину хлориду металу, а також досить велика щільність струму електролізу. Нижче надано приклад розрахунку процесу електролізу хлориду натрію.

**Приклад 1.** Протягом 24 год. при електролізі розчину хлориду натрію при силі струму 15500 А отримано 4200  $\text{дм}^3$  електролітичного лугу, що містить 125  $\text{г}/\text{дм}^3$  NaOH. Визначити вихід за струмом.

**Рішення.** Підрахуємо фактично отриману та максимально можливу масу речовини:

$$G_{\text{факт}} = 125 \cdot 4200 / 1000 = 525 \text{ кг};$$

$$G_{\text{макс}} = 15500 \cdot 24 \cdot 40 / (1000 \cdot 26,8) = 555 \text{ кг}.$$

Звідки вихід за струмом складатиме:

$$V_c = (525 / 555) \cdot 100 = 94,6 \text{ \%}.$$

## 4.2. Технологічна схема ртутної технології

Відомі технологічні схеми процесу одержання хлору й каустичної соди в електролізерах із ртутним катодом, які відрізняються методом насичення розчину хлориду натрію, що випливає з електролізера, очищенням водню й розчину каустичної соди від ртуті й інших технологічних стадій. Залежно від технологічної схеми визначають техніко-економічні показники процесу, у тому числі такий важливий показник, як втрати ртуті.

Розглянемо найбільш кращу, що забезпечує найменші технологічні втрати ртуті при електролізі, принципову технологічну схему виробництва хлору й соди каустичної (рис. 4.3).

Основним апаратом схеми є електролітична ванна з ртутним катодом, що включає електролізер 1, руйнівник 2 і ртутний насос 3. В електролізер подають розчин повареної солі (у випадку одержання розчину гідроксиду калію-розчин хлориду калію). Концентрація вхідного розчину хлориду натрію становить 305—310 кг/м<sup>3</sup>. При більш високій концентрації можуть мати місце помітні відкладення кристалів солі на струмовідведеннях до анодів, що небажано, тому що ускладнює їхнє регулювання. У процесі електролізу відбувається збіднення розчину хлоридом натрію й з електролізера випливає розчин — аноліт, що містить 260—270 кг/м<sup>3</sup> повареної солі. Збіднений розчин насичують чистим випареним хлоридом натрію в сатураторах 5 (апарати, у яких через шар випареної чистої солі проходить збіднений електроліт).

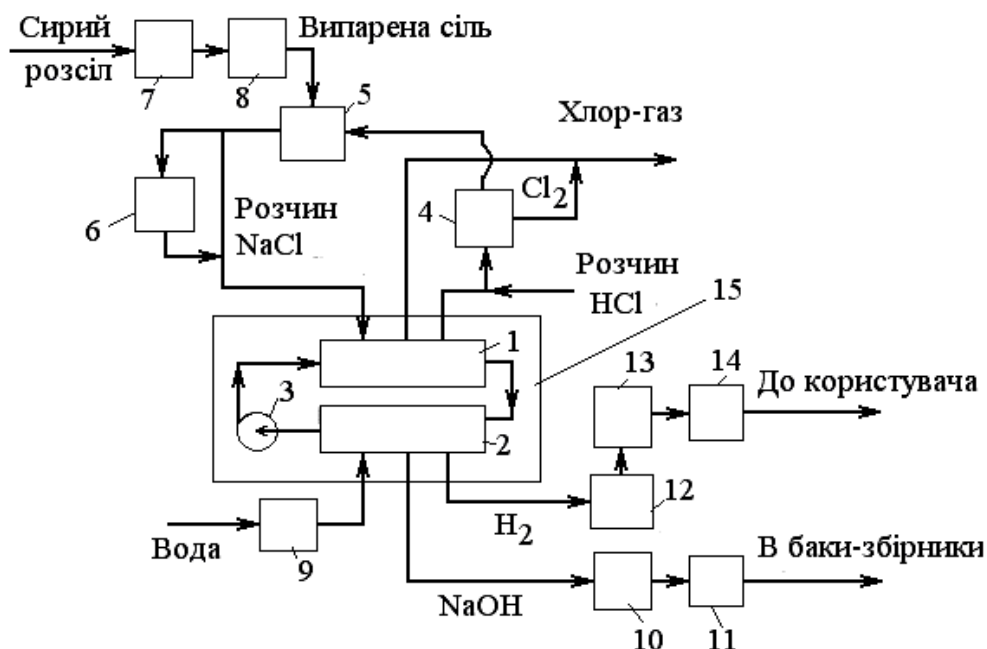


Рис. 4.3. Принципова технологічна схема виробництва гідроксиду натрію й хлору в електролізерах із ртутним катодом: 1 — електролізер; 2 — руйнівник амальгами лужного металу; 3 — насос для перекачування ртуті; 4 — вузол дехлорування аноліту; 5 — сатуратор; 6 — вузол очищення аноліту; 7 — вузол очищення розсолу; 8 — випарювання очищеного розсолу; 9 — вузол підготовки води; 10, 11 — охолодження й фільтрація розчину гідроксиду лужного металу; 12—14 — вузли охолодження, відмивання й сорбційного очищення водню; 15 — ванна із ртутним катодом

Розчин після насичення знову надходить на електроліз. Перед насиченням аноліт частково звільняють від розчиненого хлору — дехлорують, для чого підкисляють хлороводновою кислотою до  $\text{pH} = 2\text{—}3$  (при цьому реакція  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{H}^+ + \text{ClO}^-$  зміщується вліво) і видаляють більшу частину розчиненого хлору в колонах вакуумування 4 або видують хлор з розчину повітрям.

Чисту випарену сіль одержують на випарних установках 8 з очищеного від кальцію, магнію й інших домішок розчину хлориду натрію. Звичайно використовують содо-каустичний спосіб очищення 7, аналогічний очищенню розсолу для діафрагменного електролізу. Розчин, що надходить на очищення, одержують або методом підземного вилуговування, або розчиненням привізної солі.

Після насичення випареною сіллю розчин надходить в електролізери із ртутним катодом.

З метою виключення нагромадження в ропному циклі шкідливих для електролізу домішок, частину розчину (20—30 %) виводять на очищення на установці 6. Тут розчин підлужнюють, іноді додають соду до концентрації 50—150 кг/м<sup>3</sup> і фільтрують. При цьому виділяється залізо у вигляді гідроксиду тривалентного заліза, магній — у вигляді гідроксиду й кальцій — у вигляді карбонату. Очищений розчин повертають у ропний цикл електролізу.

Описана вище стадія насичення й очищення розчину хлориду натрію в розсольно-анолітному циклі електролізу, при якій розчинений хлор видаляється не повністю. Схема дозволяє виключити помітне осадження ртуті з розчину хлориду натрію при його насиченні й очищенні. Це забезпечує мінімальні технологічні втрати ртуті в розсольно-анолітному циклі, тому що практично вся ртуть, розчинена в аноліті, що виходить з електролізера, у вигляді HgCl<sub>2</sub>, повертається з насиченим розчином знову в електролізер.

На анодах при роботі електролізера виділяються хлор і кисень або діоксид вуглецю залежно від виду анодів, які використовуються. Крім того, з анодним газом змішується водень, що утворюється на ртутному катоді. При нормальних умовах електролізу хлор-газ містить 0,5 % об. водню. Однак при порушеннях процесу електролізу, наприклад, при порушенні циркуляції ртуті або потраплянні в розчин або ртутний катод заліза й домішок (так званих амальгамних отрут — хрому, ванадію й деяких інших) можливо посилене виділення водню. Це, крім зниження виходу за струмом лужного металу на катоді, призводить до зниження якості хлор-газу й за рахунок підлужування розчину різко підвищується вміст розчиненого хлору в аноліті, що може порушити надалі стадію очищення розчину. При помітному підвищенні вмісту водню в хлор-газі окремих ванн, ці ванни повинні бути відключені й усунуті причини (ушкодження гумового шару, зниження швидкості циркуляції ртуті й ін.), які призвели до підвищення вмісту водню в хлор-газі.

Виведений з електролізерів хлор-газ охолоджують, осушують, стискають і скраплюють. Обробка й скраплення електролітичного хлору докладно будуть описані нижче.

До руйнівників амальгами подають очищену воду, а з них виводять два продукти: концентрований розчин гідроксиду лужного металу й газоподібний водень, насичений парами води й ртуті.

Воду перед подачею в руйнівник фільтрують від суспензій і відокремлюють побічні катіони й аніони на іонообмінних смолах у відділеннях водопідготовки 9.

Виведений з руйнівника амальгами розчин гідроксиду лужного металу має температуру до 100—110 °С, містить розчинене й дисперговане залізо в кількості  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  % і ртуть. Для зниження вмісту домішок розчин гідроксиду охолоджують водою в поверхневих теплообмінниках 10 до 35—40 °С, після чого фільтрують на рамних фільтрах 11 і направляють у збірники-сховища. При зазначеній вище обробці розчину каустичної соди вміст домішок у ньому знижується до величини, що не перевищує 1,1—4 %. Після охолодження й фільтрації розчин гідроксиду лужного металу є товарним продуктом.

Водень, який виведений з руйнівників амальгами, спочатку охолоджують у холодильниках, встановлених звичайно безпосередньо на руйнівниках амальгами, а потім у холодильниках водню, встановлених на рядових колекторах водню 12.

У результаті, температура водню знижується до 20 °С, з нього конденсується вода й ртуть. Вміст ртуті у водні після охолодження до 20 °С не перевищує 14 мг/м<sup>3</sup>. Для подальшого зниження вмісту ртуті водень промивають в колонах 13 анолітом з ванн із ртутним катодом, або хлорною водою, отриманою при охолодженні хлор-газу, а потім лужним розчином і водою для видалення слідів активного хлору. При цьому водень відмивається від ртуті, що розчиняється в хлорній воді або аноліті з утворенням дихлориду ртуті (сулеми). Залишковий вміст ртуті у водні після відмивання — 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Для глибокого видалення парів ртуті з водню до значення ГДК  $0,01 \text{ мг/м}^3$ , водень пропускають через сорбційну колону 14 із активованим вугіллям. Після очищення він може бути виведений в атмосферу або використаний у реакціях синтезу хлориду водню, гідрування, для одержання водяної пари.

На рис. 4.4 представлена сучасна технологічна схема розсольно-анолітного циклу. Аноліт з електролізерів із ртутним катодом, що має температуру  $80\text{—}85^\circ\text{C}$ , надходить у збірник аноліту 1, де при необхідності підкислюється до  $\text{pH} = 2\text{—}3$  (вміст  $\text{HCl}$   $0,1\text{—}0,2 \text{ кг/м}^3$ ) і вакуумується при залишковому тиску  $3,3 \cdot 10^4\text{—}4,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

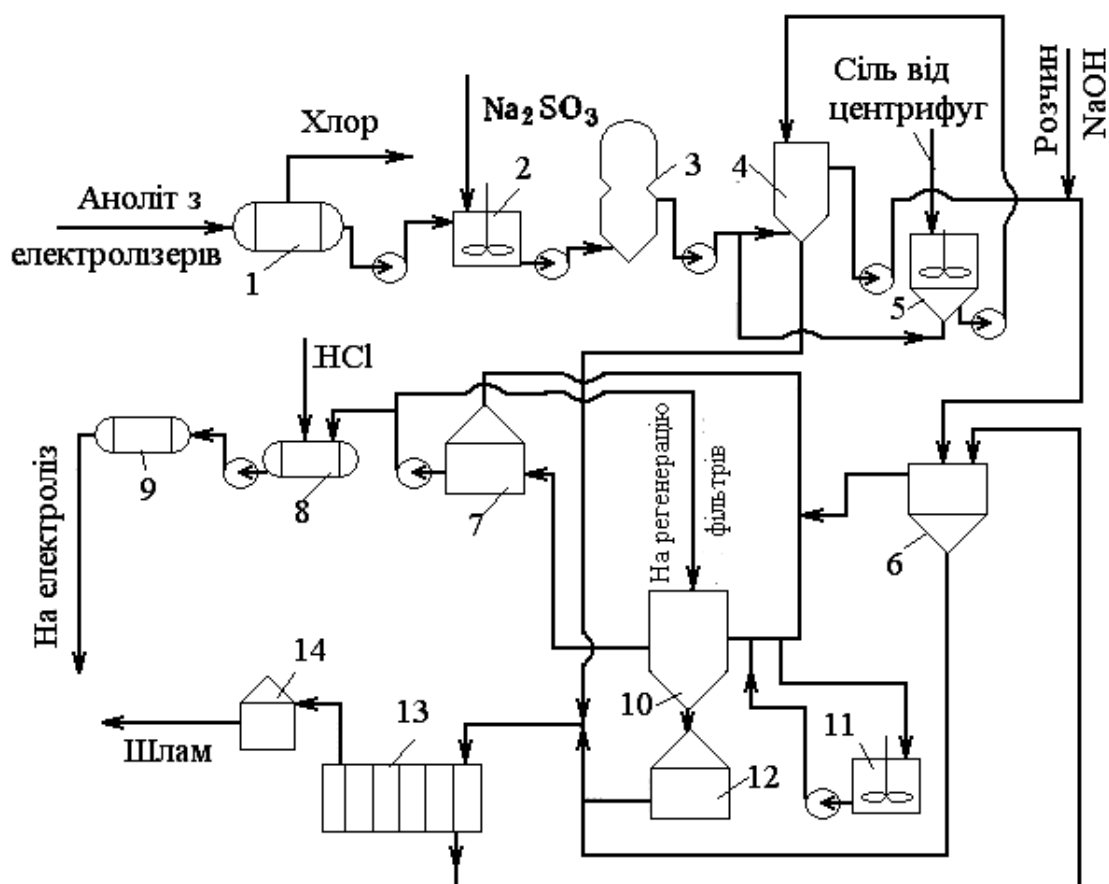


Рис. 4.4. Технологічна схема розсольно-анолітного циклу: 1 — збірник аноліту; 2 — реактор для відновлення розчиненого хлору; 3 — колона вакуумного упарювання аноліту; 4 — сатуратор; 5 — приймач солі; 6 — відстійник; 7 — бак-збірник очищеного розсолу; 8 — ємність для підкислення розсолу; 9 — підігрівник; 10 — фільтр; 11 — бак для готування пульпи целюлози; 12 — збірник шламу; 13 — фільтр-прес; 14 — збірник віджатого шламу

При цьому вміст розчиненого хлору в ньому знижується до 0,03—0,05 кг/м<sup>3</sup>. Після вакуумного дехлорування аноліт надходить у реактор 2, де відбувається відновлення розчиненого хлору сірчистим натрієм або іншим реагентом, і вміст розчиненого хлору знижується до 0,007—0,01 кг/м<sup>3</sup>. Аноліт зі вмістом хлору 0,01 кг/м<sup>3</sup> може проходити стадію упарювання 3 для виведення надлишкової води із циклу й потім надходить на насичення в сатуратор 4. Сатуратор, вертикальний сталевий апарат з конічним днищем, футерований діабазовою плиткою по гумованому шарі, має в конічній частині сталеву гумовану решітку, на яку насипаний шар гравію. Аноліт надходить у нижню частину апарата. Частина аноліту направляється в збірник 5, куди надходить випарена сіль із центрифуг для приготування пульпи солі. Готова пульпа насосом подається у верхню частину сатуратора. Сіль, що втримується в пульпі, розчиняється в аноліті і насичує його.

Після насичення в сатураторі до концентрації хлориду натрію 310 кг/м<sup>3</sup> розсіл, що має температуру 65—70 °С, підлугуюють до рН = 8—9 й подають у відстійник 6, де він освітлюється. Після цього частину розсолу перекачують безпосередньо в збірний бак очищеного розсолу 7, а частину направляють на очищення від заліза й інших домішок, які попадають в розсольно-анолітний цикл із випареної солі й устаткування. Цю частину розсолу фільтрують на фільтрах 10 з шаром порошкової целюлози. Фільтри мають рами, обтягнуті лавсаном, на які попередньо нафільтровують шар з пульпи, що готується в окремому апараті 11. Застосування фільтрування різко підвищує якість розчину.

Відфільтрований розсіл надходить у збірний бак 7, потім у ємність 8 на підкислення до рН = 2—3, у підігрівник 9 і на електроліз.

Відпрацьований фільтр із осадом протитоком розсолу змивають у бак 12, з якого подають на фільтрпрес 13. Туди ж надходять згущені фази після відстоювання із сатуратора 4 і відстійника 6.



На фільтрпресах відбувається ущільнення й зневоднювання шламів. Після фільтрпресів шлами, що містять ртуть нижче ГДК, надходять у збірник шламів 14 і потім направляються на утилізацію, а відфільтрований розсіл повертають у розсольно-анолітний цикл.

### 4.3. Очищення стічної води від ртуті

Стічна вода, що містить ртуть, утворюється при промиванні устаткування в результаті протікання технологічних розчинів у вигляді конденсату, при охолодженні водню, при промиванні насадки руйнівників амальгами, регенерації ртуті зі шламів промиванням водою.

ГДК ртуті у стічній воді становить  $6 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>, що значно нижче вмісту цієї отруйної речовини в стічній воді ртутної технології.

Найбільш ефективним є метод очищення стічної води від ртуті з використанням іонообмінних смол (рис. 4.5).

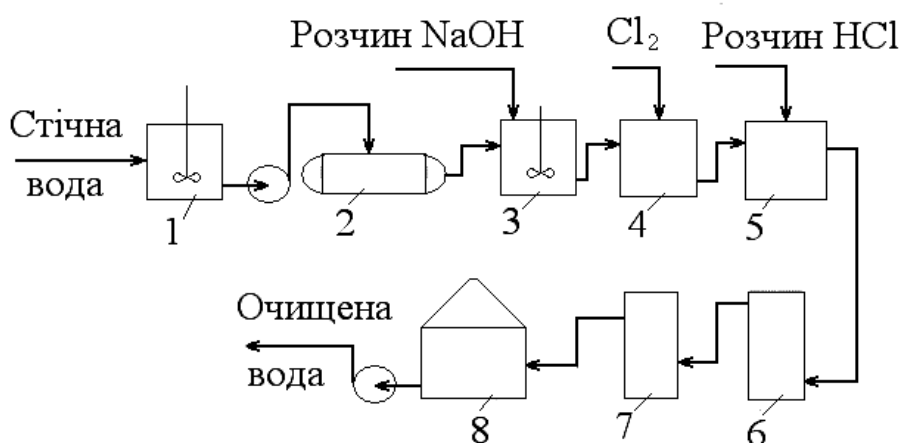


Рис. 4.5. Схема очищення стічної води від ртуті: 1 — збірний бак-усереднювач; 2 — фільтр; 3 — ємність для підлужування; 4 — хлоратор; 5 — ємність для коректування рН; 6 — колона з активованим вугіллям; 7 — колона з іонообмінною смолою; 8 — збірник очищеної води

Стічна вода, що містить ртуть, надходить у бак-усереднювач 1, після чого її фільтрують на піщаному або іншому фільтрі 2 від суспензій. Далі вода, що містить ртуть звичайно у кількості 2—5 г/м<sup>3</sup>, надходить у ємність 3, де підлуговується до значення рН = 10—11, і потім у ємність 4, куди подають газоподібний хлор, що, реагуючи з лугом, утворює гіпохлорит натрію, що окислює ртуть, яка втримується у воді, до дихлориду HgCl<sub>2</sub>. Вміст активного хлору у воді не повинен перевищувати 0,1 кг/м<sup>3</sup>. Після перетворення всієї ртуті в дихлорид, воду підкислюють у ємності 5 до значення рН = 3—4 для того, щоб забезпечити оптимальні умови дехлорування в колоні 6 з активованим вугіллям. Після дехлорування ртуть вилучають з води на іонообмінній смолі в колоні 7, а очищену воду подають у збірник 8, звідки її в міру накопичення, відкачують насосом 9. При необхідності вода може бути повернена на повторне очищення.

У вітчизняній практиці використовують аніонообмінну смолу на основі вінілпіридину ВП-1-АП, яку після насичення ртуттю вивантажують із колони і направляють на комбінат з переробки матеріалів, які містять ртуть.

За кордоном використовують смоли, які регенерують від ртуті, промиваючи розчином кислоти, звичайно хлороводневої, а отриманий елюат направляють у цикл електролізу.

У зв'язку з високими вимогами до охорони навколишнього середовища, особливу актуальною є проблема повного виключення скидання стічної води виробництв хлору й гідроксиду натрію ртутним методом. Це може бути досягнуто за рахунок загального скорочення кількості стічної води шляхом її скидання, відстоювання й кількаразового використання, а також випарювання стоків, які містять ртуть, з поверненням маточних розчинів у роппний цикл і застосування конденсату як промивної води.

**Статті втрат ртуті.** Втрати ртуті у виробництві хлору й гідроксиду натрію ртутним методом — основний показник, що

характеризує технічний рівень даного виробництва. Нижче наведені дані по витраті ртуті на найкращих виробництвах:

|                               |           |           |             |
|-------------------------------|-----------|-----------|-------------|
| Роки                          | 1960—1970 | 1970—1980 | 1980 і далі |
| Витрата $\text{HgCl}_2$ , г/т | 100—150   | 4—10      | 1—3         |

У табл. 4.3 наведені втрати ртуті по статтях.

Таблиця 4.3. Основні статті втрат ртуті на установках, г/т

| Стаття втрат             | До 1970 р. | Після 1985 р. |
|--------------------------|------------|---------------|
| Ропна схема              | 10—80      | <0,05         |
| Повітря залу електролізу | 4—15       | <0,01         |
| Абгази виробництва       | 5—20       | <0,01         |
| Хлор-газ                 | 0,1        | <0,01         |
| Гідроксид натрію         | 7—15       | <0,1          |
| Водень                   | 5—20       | <0,01         |
| Стічні води              | 20—100     | <1,0          |
| Шлам                     | 1—10       | <0,01         |
| Сума                     | 52—260     | <2,0          |

Досить низький рівень технологічних втрат ртуті забезпечується застосуванням замкнутих технологічних схем, використанням високоефективних конструкційних матеріалів, високим ступенем автоматизації технологічного процесу й аналітичного контролю, а також високою технологічною дисципліною й своєчасним проведенням ремонту устаткування.

#### 4.4. Ртутні електролізери

Ванна із ртутним катодом складається із трьох основних частин: електролізера, руйнівника амальгами (горизонтального або скруберного) і ртутного насоса.

На рис. 4.6 представлена ванна із ртутним катодом із руйнівником амальгами вертикального типу. Амальга розкладається в апараті 1 з насадкою 2 водою, яка подається в нижню частину насадки. Ртуть насосом 4 повертається в електролізер, який має вхідну 6 для ртуті і вихідну кишеню 3 для амальгами. За різницею між кількістю розсолу, що подається в електролізер і кількістю аноліту, що виводиться з електролізера, можна виявити ступінь перетворення солі в готові продукти — хлор і водень.

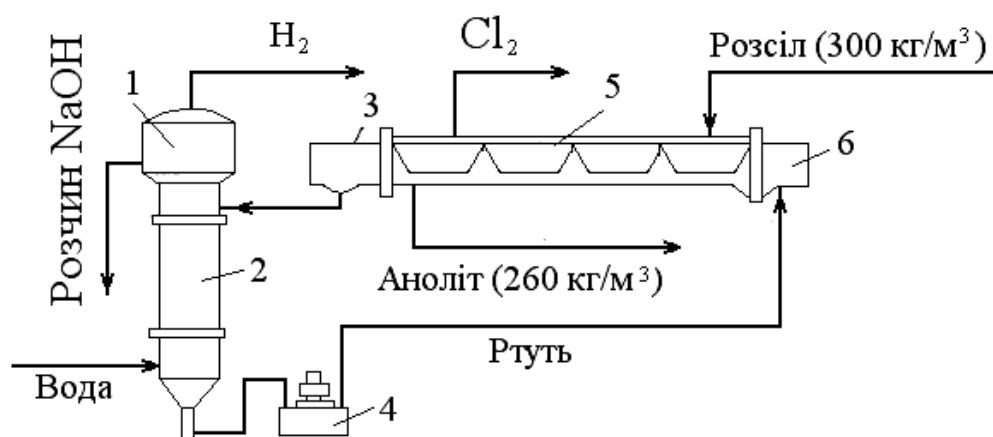


Рис. 4.6. Ванна із ртутним катодом (скрубберний руйнівник): 1 — руйнівник; 2 — зона насадки; 3 — вихідна кишеня; 4 — ртутний насос; 5 — електролізер; 6 — вхідна кишеня

Електролізер 1 має середню частину, у якій над поточним по сталевому дну шаром ртуті — ртутним катодом — підвищують металооксидні або графітові аноди. Сталеве днище служить струмовідводом до ртутного катода, а до анодів струм підводять зверху через стрижні підвіски. Вхідна кінцева частина електролізера, вхідна кишеня (рис. 4.6, 4.7), відділена від середньої частини ртутним затвором, служить для прийому й розподілу по ширині катода вступника від ртутного насоса потоку ртуті і її промивань водою від різних домішок.

На рис. 4.7 представлена ванна із ртутним катодом, яка має горизонтальний руйнівник.

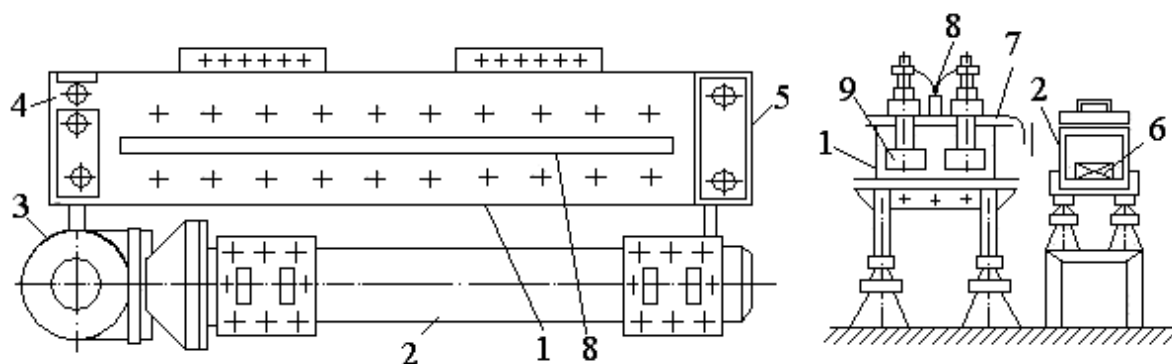


Рис. 4.7. Ванна із ртутним катодом (горизонтальний руйнівник): 1 — електролізер; 2 — руйнівник; 3 — ртутний насос; 4 — вхідна кишеня; 5 — вихідна кишеня; 6 — графітова плита-насадка; 7 — струмоведуча сталева кришка; 8 — струморозподільче ребро; 9 — аноди

У вихідну кишеню електролізера потоком амальгами виносяться забруднення з електролізера (шлам у випадку застосування графітових анодів і амальгама заліза, так зване важке амальгамне масло, що утворюється головним чином при влученні сполук заліза в ропний цикл при ушкодженні хімічного захисту трубопроводів і рами електролізера) і звідти вони періодично витягають за допомогою спеціальних перфорованих черпаків.

Електролізери встановлюють із певним ухилом, що разом із заданою подачею ртуті в електролізер забезпечує необхідну швидкість протікання ртутного катода й, відповідно, необхідну швидкість видалення забруднень із електролізера. Звичайно ухил виражають у вигляді відношення різниці висот над горизонтальною поверхнею верхньої й нижньої частин катода (мм) до його довжини  $L$  (м) і виражають у мм/м. Ухил катода в сучасних електролізерів становить 10—15 мм/м. Більший ухил прискорює рух ртутного катода, що корисно, однак вимагає збільшення висоти рами електролізера й відповідно його маси. Тому підвищення ухилу катода понад 15 мм/м не виправдано.

Електролізери зверху ущільнюють сталевими гумованими або гнучкими гумовими кришками. У випадку сталевих гумованих

кришок на них підвішують аноди, причому струмовідводом до анодів є кришка (рис. 4.6). У випадку гнучких гумових кришок аноди підвішують на спеціальних рамках (рис. 4.7). У скрубберному руйнівнику його середня частина заповнена кусковою насадкою у вигляді сфер або циліндрів з лінійним розміром 10—14 мм. Ефективність розкладання амальгами в руйнівнику в істотному ступені залежить від активності застосовуваної насадки, що тим вище, чим нижче перенапряга водню на насадці.

Вибір типу кришки в істотній мері залежить від типу в анодів, які використовуються. Для графітових анодів, які важче, краща сталева кришка, а для металооксидних, які застосовують на всіх сучасних електролізерах, — гнучка гума. Зовнішній вигляд металооксидних і графітових анодів показано на рис. 4.8.

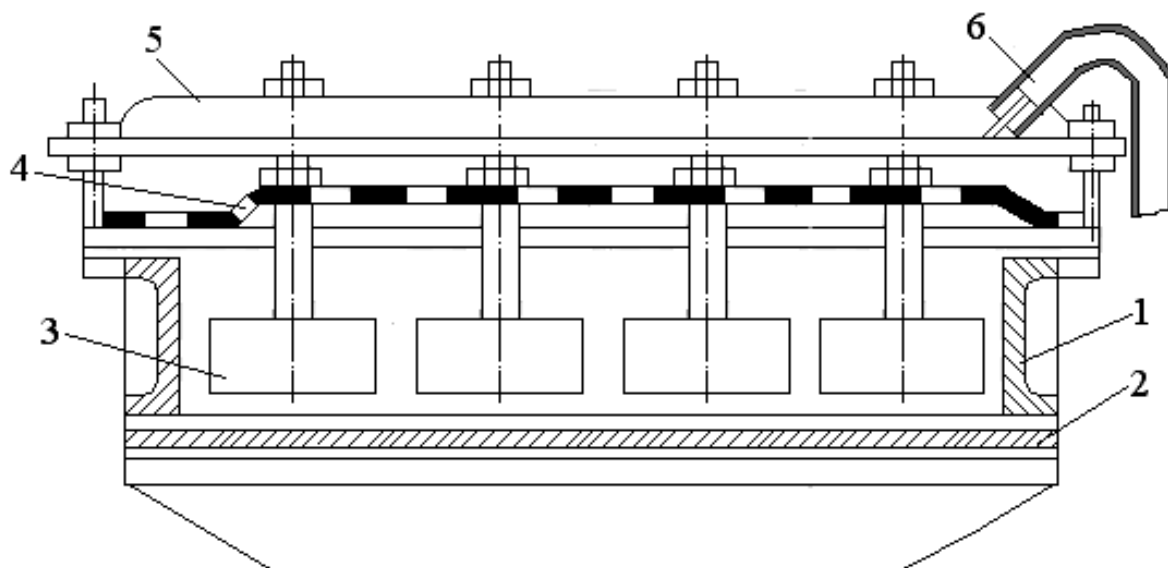


Рис. 4.8. Електролізер із ртутним катодом: 1 — гумований корпус електролізера; 2 — сталеве дно; 3 — анод; 4 — гнучка (гумова) кришка; 5 — струмоведуча рамка підвіски анодів; 6 — анодні шини

На рис. 4.9 надано типові форми графітового (а) і металооксидного (б) анодів для електролізерів із ртутним катодом.

У руйнівників горизонтального типу насадка виконується із фрезерованих графітових плит 9, аналогічних анодним графітовим плитам, але без графітової втулки (рис. 4.9, *a*). Графітові плити встановлюються через завантажувальні люки на сталеве дно руйнівника.

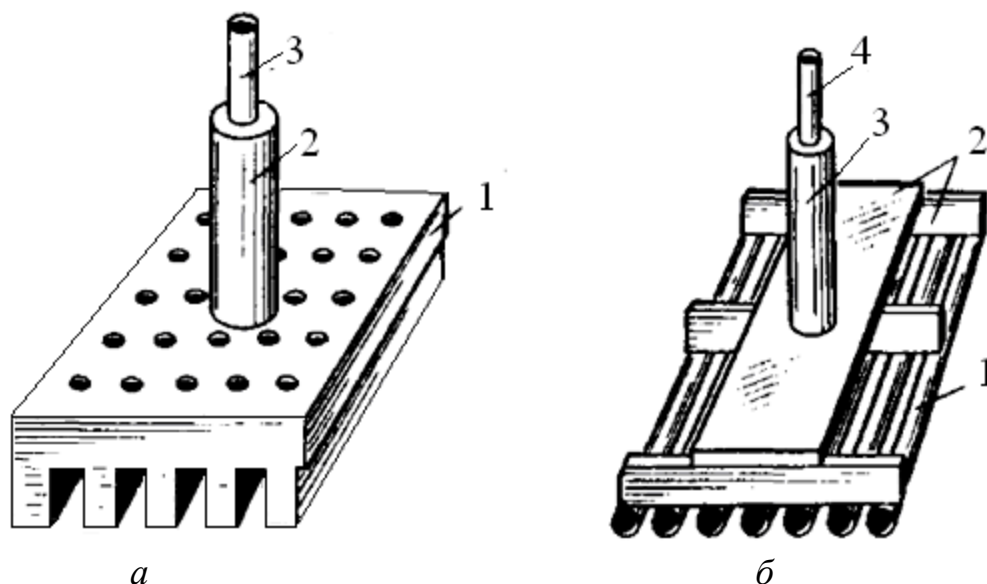


Рис. 4.9. Аноди електролізерів із ртутним катодом: *a* — графітовий: 1 — графітова плита із прорізами й отворами для відводу хлору; 2 — графітовий стрижень, що закріплюється в плиті; 3 — мідний струмовідвідний стрижень; *б* — металооксидний: 1 — титанові прутки з активним електрокаталітичним покриттям; 2 — титановий струмовідвідний каркас; 3 — захисна титанова трубка; 4 — мідний струмовідвідний стрижень

Сам руйнівник має ухил, зворотний ухилу електролізера, звичайно 15—25 мм/м. Амальгама натрію надходить із електролізера в руйнівник, розкладається в короткозамкненому елементі, який утворений амальгамою, графітовою насадкою й розчином лугу, ртуть насосом знову подається у вхідну кишеню електролізера.

Для нормальної роботи електролізера до нього необхідно подавати ртуть із певною об'ємною швидкістю. Вважають нормальною подачу ртуті в 0,3—0,5 дм<sup>3</sup>/с на 1 м ширини катода (питоме зрошення), що забезпечує концентрацію амальгами натрію на виході з електролізера 0,25—0,35 % мас.

Взаємозв'язок концентрації амальгами натрію на виході з електролізера з довжиною катода, питомим зрошенням і щільністю струму виражається формулою:

$$C_{\text{ам}} = \frac{i \cdot L_{\text{к}} \cdot A_{\text{Ме}} \cdot B_{\text{см}}}{qF \cdot \gamma_{\text{рт}}} \cdot 10^2, \quad (4.11)$$

де  $C_{\text{ам}}$  — концентрація амальгами натрію на виході з електролізера, % мас.;  $i$  — катодна щільність струму, А/м<sup>2</sup>;  $L_{\text{к}}$  — довжина катода, м;  $A_{\text{Ме}}$  — атомна маса лужного металу, г;  $q$  — питомие зрошення, л/(с·м);  $\gamma_{\text{рт}}$  — щільність ртуті, кг/м<sup>3</sup>;  $B_{\text{см}}$  — катодний вихід за струмом лужного металу, %.

Важливим показником електролізу із ртутним катодом, що визначає витрату електроенергії, є напруга на електролізері. Ця величина залежить від щільності струму електролізу, міжелектродної відстані, температури й концентрації розчину електроліту, типу анодів. Звичайно, як уже говорилося, концентрація розчину електроліту у всіх електролізерів приблизно однакова — 310 кг/м<sup>3</sup> хлориду натрію на вході й 260 кг/м<sup>3</sup> на виході з електролізера, а температура вихідного аноліту близько 80—85 °С.

Тип анодів — графітові або металооксидні — суттєво впливає на вибір середньої міжелектродної відстані і втрати напруги в тілі анода. Графітові аноди руйнуються в процесі електролізу і їх доводиться періодично опускати, наближаючи до катода, щоб не допустити помітного зростання міжелектродної відстані й напруги. Металооксидні аноди працюють при постійній міжелектродній відстані й напруга на електролізерах з металооксидними анодами істотно нижче.

Структура балансу напруги залежить від щільності струму й типу анодів. Нижче наведений баланс напруги для електролізера з металооксидними анодами й міжелектродною відстанню 3 мм при різних щільностях струму (табл. 4.3).



Напруга на електролізері при міжелектродної відстані 2—3 мм може бути визначена для графітових і металоксидних анодів у такий спосіб:

$$U = 3,15 + (0,11 \div 0,13) \cdot t; \quad (4.12)$$

$$U = 3,15 + (0,08 \div 0,10) \cdot t, \quad (4.13)$$

де  $U$  — напруга, В;  $i$  — щільність струму електролізу, А/м<sup>2</sup>.

**Таблиця 4.3. Баланс напруги для електролізера з металооксидними анодами**

| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>                         | 5     | 7     | 10    |
|---|-------|-------|-------|
| Потенціал катода, В   | -1,83 | -1,84 | -1,86 |
| Потенціал анода, В  | 1,37  | 1,38  | 1,39  |
| Спадання напруги в розчині з обліком газонаповнення, В      | 0,38  | 0,54  | 0,72  |
| Спадання напруги в струмовідводах, електродах, контактах, В | 0,2   | 0,2   | 0,2   |
| Сумарна напруга, В  | 3,78  | 3,96  | 4,17  |

Хлор-газ, що одержують в електролізерах із графітовими анодами, має склад (% об.): Cl<sub>2</sub> — 99,0; CO<sub>2</sub> — 0,6; H<sub>2</sub> — 0,2; інше — повітря, у випадку металооксидних анодів: Cl<sub>2</sub> — 98,5; O<sub>2</sub> — 1,0; CO<sub>2</sub> — 0,2; H<sub>2</sub> — 0,1; інше — повітря. Наведені дані одержують при роботі електролізера в режимі, близькому до оптимального.

З руйнівників амальгами виводять розчин гідроксиду натрію, що містить, % мас.: NaOH — 42—50; NaCl — 0,01—0,05; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 0,2; ртуть — до 3 г/м<sup>3</sup>.

Сучасні електролізери із ртутним катодом мають високу одиничну потужність (струмове навантаження) і оснащені металооксидними анодами. Характеристики електролізерів різних країн наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4. Характеристики електролізерів різних країн

| Тип електролізера  | «Хехстуде»<br>(ФРГ) | «Кребс»<br>(Франція) | «Де Нора» | «Куреха»<br>(Японія) |
|--|---------------------|----------------------|-----------|----------------------|
| Навантаження, кА   | 300                 | 300                  | 400*      | 320                  |
| Щільність струму,<br>кА/м <sup>2</sup>                   | 12,5                | 12,0                 | 12,5      | 10,0                 |
| Напруга при щільності<br>струму 10 кА/м <sup>2</sup> , В | 4,25                | 4,25                 | 4,0       | 4,3                  |
| Розміри катода, м  | 12,5?2,4            | 14,4?1,61            | 14,8?2,3  | 12,3?2,0             |
| Закладка ртуті, т  | 3,5                 | 3,75                 | 4,8       | 3,8                  |
| Ухил днища, мм/м   | 15                  | 18                   | 15        | 15                   |
| Витрата електроенергії,<br>кВт·год./т хлору              | 3300                | 3350                 | 3020      | 3280                 |

\* Електролізери працюють на підприємстві м. Стерлітамака (Росія).

Розрахунок матеріального й теплового балансів електролізера й руйнівника амальгами може бути проведений з використанням формул (1.12)—(1.24) з урахуванням наступних умов: теплоємність ртуті й амальгами натрію можна прийняти рівній 0,138 кДж/(кг·К); теплоту утворення амальгами натрію в електролізері, що додається до джоулевого тепла — 1,7 кДж/кг натрію; щільність ртуті й амальгами натрію — 13600 кг/м<sup>3</sup>; теплоту розкладання амальгами в руйнівнику — 3,5 кДж/кг натрію.

Технологія виробництва гідроксиду калію ртутним методом аналогічна технології одержання гідроксиду натрію.

При виробництві хлору й гідроксиду натрію за ртутним методом одержують розчин гідроксиду натрію високої концентрації з незначним вмістом хлориду натрію — 0,01—0,05 % мас. Однак, даний метод має ряд недоліків, головні з яких — це забруднення навколишнього середовища ртуттю й підвищеною шкідливістю умов роботи обслуговуючого персоналу.

## 4.5. Обробка й скраплення хлору

### 4.5.1. Охолодження, осушення й транспортування хлору

Хлор, що виходить із електролізерів, при температурі, близькій до температури електроліту, містить значну кількість вологи й має високу корозійну активність. Для зменшення руйнування апаратури, трубопроводів, арматур і контрольно-вимірювальних приладів хлор повинен бути ретельно висушений.

Якщо хлор виходить із електролізерів при температурі 90 °С, то вміст вологи в ньому становить близько 0,57 кг/кг хлору. У серійному й загальному колекторах залу електролізу хлор прохолоджується приблизно до 80—85 °С, при цьому вміст вологи зменшується до 0,22—0,34 кг/кг хлору. Конденсат виділяється з нижньої точки похилого хлорного колектора. З колектора відділення електролізу хлор надходить у відділення охолодження й сушіння.

Охолодження хлору здійснюється до температури 12—15 °С. Нижче температури 10 °С хлор прохолоджувати не можна через можливість утворення твердого гідрату хлору  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При охолодженні хлору до 15 °С вміст вологи в ньому знижується до 0,0043 кг/кг  $\text{Cl}_2$ . Подальше сушіння хлору здійснюється сульфатною кислотою з концентрацією 96—98 % мас. в осушувальних вежах. Волога з газу витягається повніше при низьких температурах. Температура кислоти в процесі сушіння хлору значно підвищується в результаті виділення великої кількості теплової енергії при абсорбції вологи (близько 3770 кДж на 1 кг поглиненої води). Тому сульфатна кислота, що циркулює в осушувальних вежах, обов'язково охолоджується.

При абсорбції вологи із хлору сульфатна кислота розбавляється і її поглинаюча здатність зменшується. Мінімально допустима концентрація сульфатної кислоти у вежі становить 78—80 %, при цьому її температура не повинна перевищувати 40 °С.

Технологічна схема охолодження, осушення й стискання хлору представлена на рис. 4.10.

Охолодження електролітичного хлору може здійснюватися двома методами: охолодженням шляхом змішування з водою і охолодженням через поверхні теплообміну. При охолодженні за першим методом хлор направляють у контактні холодильники змішування. Гарячий хлор-газ подається в нижню частину вежі й виділяється зверху. При використанні цього методу досягається ефективно охолодження й очищення хлору від різних домішок, однак значна кількість води, що впливає з вежі, насиченої хлором, вимагає додаткових витрат на її очищення.

Згідно другого методу охолодження хлору здійснюється через поверхню теплообмінника, і охолоджена вода не змішується з газом. При реалізації цього методу широке застосування одержали титанові кожухотрубчаті теплообмінники. При цьому кількість насиченої хлором води, що виділяється при охолодженні хлору, відповідає зниженню вмісту вологи в хлорі. Охолодження хлору протікає у дві стадії. На першій стадії хлор охолоджується до температури 20—30 °С. Для охолодження в кожухотрубчатих теплообмінниках застосовується оборотна вода з температурою 15—20 °С. На другій стадії хлор охолоджують до температури 12—15 °С. Тут застосовується охолоджена вода з температурою 5—7 °С.

Хлорна вода із хлорних колекторів і холодильників хлору подається на дехлорування в випарювальну колону, заповнену насадкою. В випарювальній колоні хлорна вода підкисляється й подається на зрошення насадки. У нижню частину колони вводиться пара, що піднімаючись нагору, збагачується хлором. Суміш парів води й хлору виділяється з верхньої частини колони при температурі 90—95 °С й направляється в хлорний колектор. З нижньої частини колони виводять воду, що містить хлору менше 0,01—0,002 кг/м<sup>3</sup>. Видалення хлору із хлорної води може бути також здійснене за допомогою дехлоратора зі змієвиковим підігрівником.

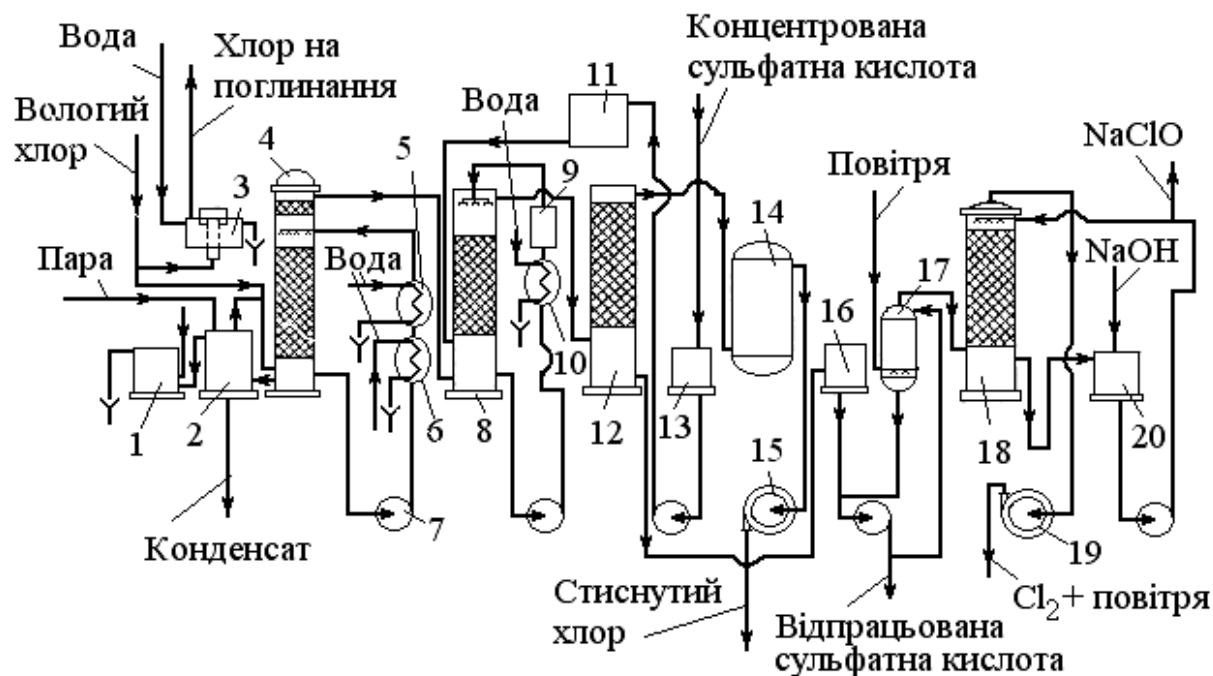


Рис. 4.10. Схема охолодження, осушення й стиснення хлору: 1 — змішувач; 2 — дехлоратор; 3 — гідрозатор; 4 — башта для охолодження хлору; 5, 6 — холодильники; 7 — насос; 8 — башта для осушення хлору; 9 — фільтр сульфатної кислоти; 10 — холодильник сульфатної кислоти; 11 — напірний бак для концентрованої сульфатної кислоти; 12 — башта для вловлювання туману з сульфатної кислоти; 13 — ємність для сульфатної кислоти; 14 — фільтр для хлор-газу; 15 — вентилятор; 16 — збірник відпрацьованої сульфатної кислоти; 17 — бак для десорбції хлору з відпрацьованої сульфатної кислоти; 18 — башта для вловлювання хлору; 19 — хвостовий вентилятор; 20 — бак для розчину гіпохлориту натрію

Охолоджений хлор для очищення від диспергованої рідкої фази пропускають через фільтр патронного типу, заповнений скловолокном і подають на систему сушки.

Система сушки включає три послідовних вежі, заповнені насадкою, фільтри, холодильники й насоси для сульфатної кислоти.

Сушіння хлору відбувається на поверхні розділу фаз: газ — кислота, тому швидкість і повнота сушки визначаються поверхнею контакту газу з кислотою й рівномірним розподілом потоків газу й кислоти через поглинальну вежу. Збільшення поверхні

контакту досягається заповненням веж насадкою (кільця Рашига), а рівномірність протікання кислоти й газу — за допомогою спеціальних розподільних пристроїв.

Швидкість і повнота сушки газу залежать також від інтенсивності зрошення вежі кислотою. Збільшення витрати кислоти, що подається у вежу, призводить до підвищення швидкості поглинання вологи. При використанні як насадки кілець Рашига на зрошення потрібно подавати 15—20 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год.) сульфатної кислоти. Останнім часом розроблені більше ефективні види насадок. Наприклад, використання регулярної гвинтової насадки дозволяє зменшити подачу кислоти до 3 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год.).

У вежу для сушки, хлор подається протитоком до сульфатної кислоти. Свіжа сульфатна кислота, що містить 96—98 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, з напірного бака подається в третю по ходу хлору вежу. В останній відбувається осушення хлору — поглинаються сліди вологи, і незначно розбавляється кислота. Із третьої вежі кислота подається в другу, а з неї — у першу по ходу хлору вежу. З відпрацьованої сульфатної кислоти з концентрацією 78—80 % мас. хлор віддувають повітрям і перекачують кислоту на склад. Повітря для видалення з нього хлору промивається розчином гідроксиду натрію.

Висушений хлор очищається від туману сульфатної кислоти на фільтрах патронного типу, заповнених скловолокном, і надходить на всмоктувальний колектор компресора.

Через корозійну дію хлору, а також хлорування звичайних мастил у його атмосфері, для стискання хлору потрібні спеціальні типи компресорів. Раніше велике поширення мали хлорні компресори з рідким поршнем, у яких як поршень використовувалася сульфатна кислота. Вони дозволяють забезпечити тиск хлору до 0,2—0,25 МПа. Максимальна продуктивність рідинних компресорів 1800—2000 м<sup>3</sup>/год. Незважаючи на простоту пристрою й обслуговування, здатність працювати на не-

очищених й не повністю осушених газах, ці компресори мають істотні недоліки. Головними з них є висока питома витрата електроенергії, обумовлена низьким ККД (25—30 %), а також відносно низький тиск стискування хлору.

У промисловості одержали поширення турбогвинтові компресори, що мають більше високі ККД (70—75%) і продуктивність. Промисловість випускає чотириступеневі компресори типу ХТК продуктивністю 2500 м<sup>3</sup>/год. хлору, тиск нагнітання — 0,35 МПа. Турбогвинтові компресори типу 4VRZ (ФРН) мають продуктивність до 6000 м<sup>3</sup>/год. і дозволяють забезпечити тиск хлору на лінії нагнітання до 0,8 МПа. Однак використання цих компресорів вимагає високої чистоти стиснутого хлору: залишковий вміст вологи в хлорі не більше 200 млн<sup>-1</sup>, вміст аерозолів не більше 20·10<sup>-6</sup> кг/м<sup>3</sup>.

Дія турбогвинтових компресорів для хлору заснована на стискуванні газу за рахунок відцентрової сили, що виникає при швидкому обертанні крильчатки турбіни. Процес стискання здійснюється в чотирьох послідовних щаблях, кожна з яких має одну турбіну. Між щаблями передбачене охолодження газу. У якості міжступеневих холодильників застосовують повітряні або водяні теплообмінники.

Відділення охолодження, сушки й транспортування хлору оснащено засобами автоматизації. Через змінний гідродинамічний опір фільтрів і веж необхідне регулювання розрідження на лінії всмоктування компресора. Це здійснюється за допомогою автоматичного відводу хлору по байпасному трубопроводу з лінії нагнітання в лінію всмоктування. Автоматично регулюються температура хлору на виході з холодильників, рівень кислоти у вежах сушки, температура сульфатної кислоти.

Керування роботою турбокомпресора виробляється за допомогою спеціальної системи КВП і регулюючих приладів.

### 4.5.2. Скраплення хлору

Для одержання зрідженого хлору можна використовувати його стискання до 1,2—1,4 МПа при кімнатній температурі, глибоке охолодження при атмосферному тиску й різні комбінації тиску й охолодження. На практиці використовують тільки комбіновані методи.

Процес скраплення хлору характеризується ступенем скраплення — відношенням кількості отриманого рідкого хлору до загальної кількості газоподібного хлору, який подається на скраплення.

**Метод високого тиску.** За даним методом хлор стискають до 1,2 МПа у два шаблі, при цьому на першому шаблі ступінь скраплення становить 80—85 %. Хлор на першому шаблі охолоджують водою температурою 25 °С, а на другому — холодилищем розсолем або за допомогою низькокиплячих холодоагентів до — 20 °С.

**Комбінований метод при середньому тиску.** При використанні цього методу конденсування хлору здійснюють при середньому тиску близько 0,3 МПа. Охолодження хлору протікає у два шаблі: на першому шаблі конденсатори охолоджують розсолем до —20 °С, на другому шаблі — киплячим хладоном до —60 °С.

**Метод глибокого охолодження.** У цьому випадку хлор стискають до 0,17—0,2 МПа й охолоджують на першому шаблі до —35?40 °С, на другому шаблі до —70?80 °С за допомогою хладонів у двоступінчастих холодильних машинах.

Найбільше поширені два останніх методи, тому що тут не потрібно глибоке стискання хлору й витрачається менше енергії.

На рис. 4.11. наведена одна з технологічних схем установки скраплення хлору комбінованим методом.

При одержанні рідкого хлору за даною схемою хлор з турбогвинтового компресора під тиском близько 0,35 МПа надходить у конденсатор 4, що проохолоджується киплячим хладоном. Сконденсований хлор направляють у змішувач 8. З конденса-



тора 4 газова фаза подається в змішувач 5, куди для запобігання утворення вибухонебезпечної суміші хлору й водню направляється також сухий стиснутий азот, охолоджений у холодильнику 6.

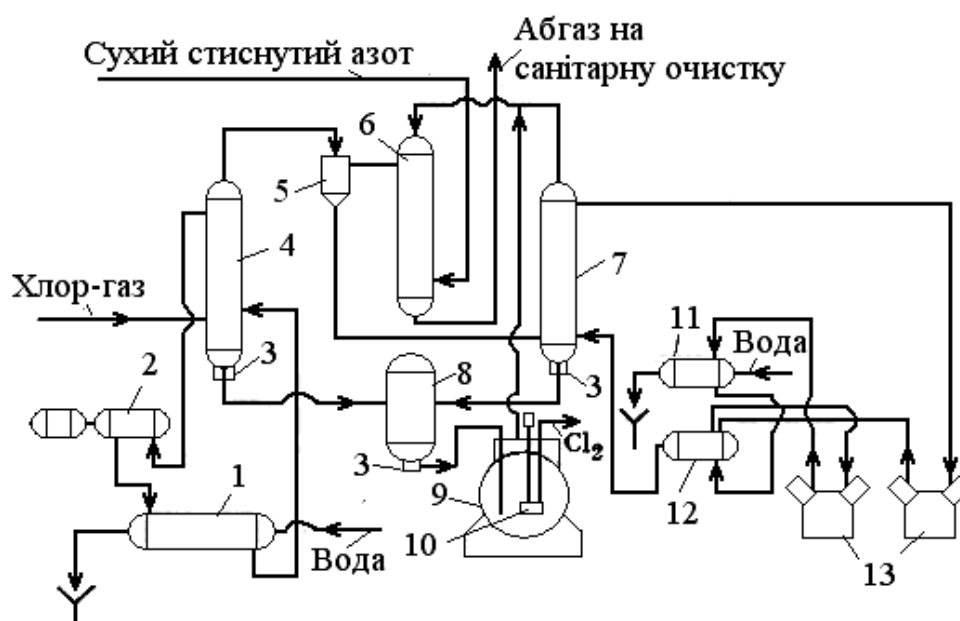


Рис. 4.11. Принципова схема двоступінчастого скраплення хлору комбінованим методом: 1 — конденсатор хладону; 2 — турбокомпресор для хладона; 3 — поплавкові регулятори рівня; 4 — конденсатор хлору першого щабля; 5 — змішувач абгазів з азотом; 6 — теплообмінник; 7 — конденсатор хлору другого щабля; 8 — змішувач рідкого хлору; 9 — збірник рідкого хлору; 10 — заглибний насос для перекачування хлору; 11 — конденсатор хладона; 12 — конденсатор-випарник хладона; 13 — компресори для хладону

Охолодження азоту здійснюється абгазами із другої стадії скраплення. Суміш газів зі змішувача 5 направляється в конденсатор 7, звідки зріджений хлор передають у змішувач 8 і далі в збірник 9. Зі збірника 9 зріджений хлор перекачується споживачам за допомогою заглибного насоса 10.

Абгази з першого щабля скраплення хлору, що містять близько 10—11 % хлору, 20 % діоксиду вуглецю, водень і інертні гази, направляють на установку для поглинання хлору розчином луку або вапняним молоком.

Рідкий хлор повинен містити  $\text{Cl}_2 \geq 99,8 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \leq 0,02 \%$ ,  $\text{NClO}_3 \leq 0,002 \%$ .

Установка для скраплення хлору оснащена засобами автоматичного контролю й керування. Автоматично підтримується оптимальний температурний режим роботи конденсаторів, контролюється склад вихідного хлору й газів після першого й другого щаблів конденсації. За сигналами газоаналізаторів здійснюється автоматичне розведення абгазів азотом.

### **Питання для самоперевірки**

1. Порівняйте якість соди діафрагменної і ртутної.
2. Накреслити схему електролітичної ванни з ртутним катодом.
3. Що таке амальгама натрію?
4. В які реакції вступає хлор з розчином хлориду натрію?
5. Зв'язок перенапруги розряду іонів водню на амальгамі натрію із щільністю струму (залежність Тафеля).
6. Накреслити принципову технологічну схему виробництва гідроксиду натрію й хлору в електролізерах із ртутним катодом.
7. Сулема — що це таке?
8. Накреслити принципову технологічну схему розсольно-анодітного циклу.
9. Принципова схема очищення стічної води від ртуті.
10. Статті втрат ртуті в процесі електролізу.
11. Накреслити ванну із ртутним катодом.
12. Які деталі та вузли має електролізер із ртутним катодом?
13. Баланс напруги для електролізера з металооксидними анодами.
14. Згадайте порядок розрахунку матеріального й теплового

балансу електролізера.

15. Яким чином здійснюється охолодження, осушення й транспортування хлору?
16. Для чого зрошують вежі сульфатною кислотою в процесі сушки хлору?
17. Принципова схема двоступінчастого скраплення хлору комбінованим методом.
18. Які можливі напрямки розвитку електролізної технології Ви очікуєте?

## 5. МЕМБРАННА ТЕХНОЛОГІЯ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Мембранна технологія хлориду натрію дозволяє одержувати 36 % мас. розчин гідроксиду натрію — зі вмістом хлористого натрію не більше 0,02 % мас.

Великими мембранними установками оснащують хлорні заводи США, Італія, Великобританія, Нідерланди. У міру вдосконалення мембранний метод може замінити ртутний і діафрагменний методи одержання хлору й гідроксиду натрію.

### 5.1. Теоретичні основи процесу

При електролізі з катіонообмінною мембраною використовують розчин, що містить  $310 \text{ кг/м}^3 \text{ NaCl}$ . На рис. 5.1 представлена електролітична комірка з катіонообмінною мембраною.

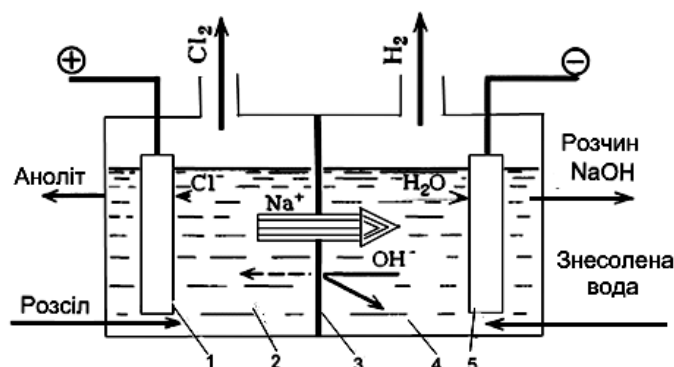


Рис. 5.1. Електролітична комірка з катіонообмінною мембраною: 1 — анод; 2 — анодна камера; 3 — катіонообмінна мембрана; 4 — катодна камера; 5 — катод

В анодний простір комірки безупинно надходить насичений розсіл, а з неї виводиться збіднений аноліт. У катодний простір безупинно подається знесолена вода й з нього виводиться розчин гідроксиду натрію (католіт).

Основні реакції, що протікають на електродах мембранного електролізера:



Перенесення через мембрану гідроксид-іонів призводить до протікання на аноді побічних реакцій з утворенням кисню, гіпохлориту й хлорату натрію.

Вихід за струмом гідроксиду натрію в сучасних електролізерах може змінюватися в межах 90—96 %.

З метою усунення побічних процесів, викликаних проникненням гідроксидів-іонів в аноліт, в останній вводять хлороводневу кислоту для нейтралізації іонів  $\text{OH}^-$ . Залежно від типу застосовуваних мембран рН аноліту коливається в межах 2,0—5,0.

У процесі електролізу з іонообмінною мембраною під дією градієнта електричного потенціалу іони  $\text{Na}^+$  з аноліту проходять через мембрану в католіт. При цьому число переносу іонів натрію в мембрані перевищує число переносу цих іонів у розчині, і із цієї причини концентрація іонів  $\text{Na}^+$  у шарі, що прилягає до мембрани з боку анода, повинна знизитися. Однак збіднінню шару перешкоджають дифузія іонів і конвекція електроліту. Сприятливий вплив на проходження цих процесів дає циркуляція електроліту по зовнішньому контурі.

Перенос іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  і  $\text{ClO}_3^-$  через мембрану в католіт ускладнений через дифузійний опір мембрани, її високої селективності стосовно катіонів, а також внаслідок протилежного напрямку градієнта електричного потенціалу.

Під дією градієнта електричного потенціалу з анодного простору електролізера крім іонів  $\text{Na}^+$  у католіт можуть переноситися й інші катіони, які впливають на роботу мембрани і якість одержуваного лугу. Ця обставина висуває підвищені вимоги до чистоти живильного розсолу. Дія електричного поля сприяє переносу молекул води з аноліту в католіт.

Техніко-економічні показники мембранного процесу визначаються щільністю струму, концентрацією отриманого лугу, ступенем розкладання хлориду натрію, температурою процесу, рН аноліту й наявністю домішок у живильному розсолі.

### 5.1.1. Щільність струму на мембрані

Існує гранична щільність струму, перевищення якої може призвести до перегріву мембрани, скипанню рідини усередині мембрани і її руйнуванню. Ця щільність струму залежить від опору мембрани, температури процесу й тиску в електролізері. З іншого боку, визначено, що при підвищенні щільності струму у випадку тонких мембран з малим спаданням напруги можливо збільшити вихід за струмом. Підвищення щільності струму сприяє зниженню вмісту хлориду натрію в одержуваному лузі:

$$C_{\text{солі}} = \beta_{\text{м}} / (i V_{\text{с}}), \quad (5.3)$$

де  $C_{\text{солі}}$  — вміст NaCl в лузі, який одержують, % мас.;  $\beta_{\text{м}}$  — коефіцієнт, що залежить від типу мембрани, концентрації лугу й температури;  $i$  — щільність струму на мембрані, А/м<sup>2</sup>;  $V_{\text{с}}$  — вихід лугу за струмом, частки одиниці.

Для зменшення вмісту NaCl у католіті до 0,05 % мас. і менше, щільність струму повинна бути не менше 1 кА/м<sup>2</sup>.

При електролізі з мембраною збільшення щільності струму призводить до росту продуктивності електролізера, але в той же час підвищується напруга на мембрані. На рис. 5.2 представлена залежність спадання напруги на мембрані «Нафіон 901», модифікованої по обидва боки амінами, від щільності струму.

Видно, що залежність виходу за струмом гідроксиду натрію від концентрації NaOH в католіті має складний характер, який обумовлений зміною вологоємності мембран при різних концентраціях лугу.

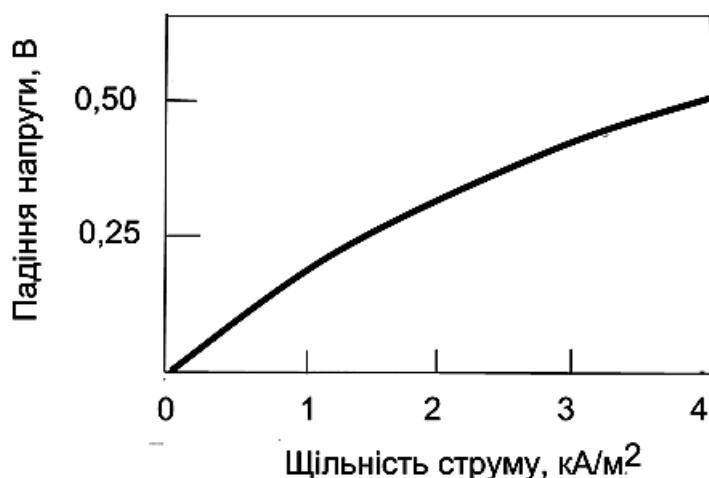


Рис. 5.2. Залежність падіння напруги на мембрані від щільності струму при температурі 80 °С і концентрації гідроксиду натрію 30 % мас.

Оптимальний вміст NaOH в католіті визначають по залежності виходу за струмом гідроксиду натрію від його концентрації в католіті. Такі залежності для ряду іонообмінних мембран наведені на рис. 5.3.

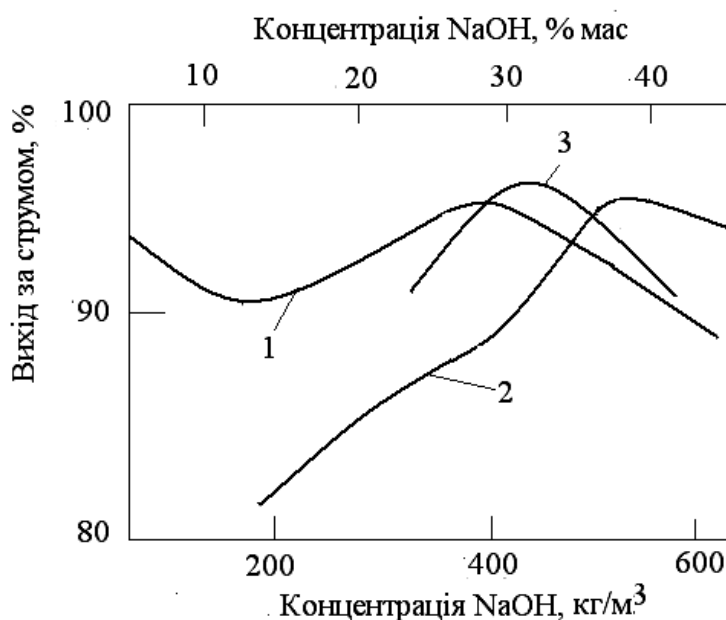


Рис. 5.3. Залежність виходу за струмом гідроксиду натрію від його концентрації в католіті для катіонообмінних мембран: 1 — «Асимплекс»; 2 — «Флеміон»; 3 — «Нафіон 901»

### **5.1.2. Температура електролізу**

При виборі температурного режиму в електролізері враховують вплив температури на вихід за струмом й напругу електролізу. Звичайно робоча температура підтримується в інтервалі 80—90 °С. З ростом температури зменшується спадання напруги на мембрані. Однак при підвищених температурах і високій щільності струму напруга на електролізері починає збільшуватися, що може бути пояснено ростом газонаповнення розчинів католіту й аноліту й закипанням розчину в мембрані. Зменшенню дії цих факторів сприяє збільшення тиску в електролізері. При підвищенні температури спостерігається збільшення дифузії гідроксид-іонів з католіту в аноліт, що призводить до зниження виходу за струмом.

### **5.1.3. Концентрація NaOH у католіті**

Концентрація гідроксиду натрію в електролітичному лузі визначає витрати на випарку при одержанні товарного продукту. Для їхнього скорочення в процесі мембранного електролізу прагнуть одержати розчин NaOH можливо більш високої концентрації. Однак, перевищення граничної концентрації лугу призводить до зниження виходу за струмом гідроксиду натрію. Прагнення підвищити щільність струму приводить до зростання напруги на іонообмінній мембрані.

### **5.1.4. Вміст NaCl в аноліті**

У процесі електролізу концентрація хлориду натрію в аноліті визначається швидкістю подачі розсолу в анодний простір, при цьому швидкість подачі вибирають, виходячи з максимального



ступеня перетворення NaCl, підтримки оптимальних умов роботи анодів і виходу за струмом хлору.

Концентрацією NaCl в аноліті визначається перенос води через мембрану в католіт, а перенос води, у свою чергу, впливає на процес електролізу й режим роботи мембрани. На рис. 5.4 представлена залежність кількості води, перенесеної через мембрану «Нафіон 901» з аноліту в католіт, від концентрації NaCl в аноліті.

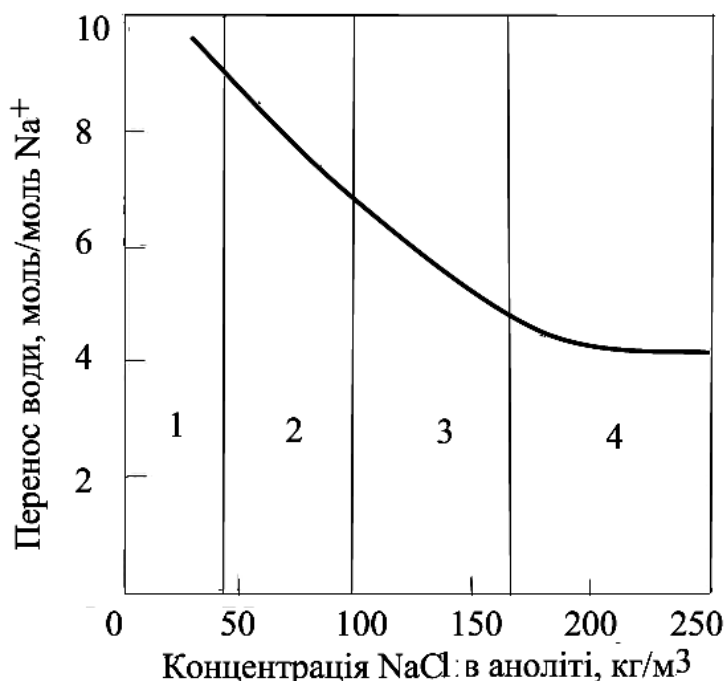


Рис. 5.4. Залежність кількості води, перенесеної через мембрану «Нафіон 901» з аноліту в католіт, від концентрації NaCl в аноліті (щільність струму 3,1 кА/м<sup>2</sup>, температура 90 °С): 1 — зона, у якій можливе спучування мембрани; 2 — зона, що відповідає збільшенню внутрішнього тиску в мембрані; 3 — зона, що відповідає зменшенню виходу за струмом; 4 — зона нормальної експлуатації

Процес електролізу з мембраною характеризується тим, що вихід за струмом гідроксиду натрію практично не залежить від концентрації NaCl; в аноліті в межах 100—300 кг/м<sup>3</sup>. З підвищенням вмісту хлориду в аноліті (>300 кг/м<sup>3</sup>) трохи збільшується вихід за струмом, а також вміст NaCl у католіті. Останнє є неприйнятним, тому що погіршується якість одержуваного лугу.

Допустима мінімальна концентрація NaCl в аноліті становить близько  $160 \text{ кг/м}^3$ . Зниження концентрації NaCl призводить до погіршення показників електролізу й прискореному руйнуванню мембрани.

### **5.1.5. Водневий показник рН аноліту**

Для зменшення швидкості протікання побічних реакцій в анодному просторі електролізера живильний розсіл підкисляють. При рН аноліту  $>4,5$  різко зростає швидкість утворення таких побічних продуктів, як  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_3$ . З іншого боку, при експлуатації модифікованих мембран (наявність карбоксильних або аміногруп) при рН аноліту менше  $1,0$  різко зростає напруга на мембрані, знижується вихід за струмом, можливе руйнування мембрани, а також прискорене зношування активного покриття анодів. Тому рекомендовано підтримувати рН аноліту в межах  $2,0\text{—}5,0$ .

### **5.1.6. Домішки у розсолі**

Наявність домішок у живильному розсолі, особливо з багатовалентними катіонами, є небажаним, тому що вони можуть утворювати нерозчинні осади гідроксидів і накопичуватися в мембрані. Надмірне нагромадження в аноліті іонів Ca, Mg, Sr, Fe, Ba призводить до зменшення виходу за струмом, підвищенню напруги й до скорочення терміну служби мембрани. Негативна дія багатовалентних катіонів на мембранний процес зв'язана із блокуванням частини іоногенних груп мембрани цими іонами. Шкідливий вплив на процес електролізу з мембраною роблять і деякі аніони. Збільшений вміст у розсолі йодид-іонів призводить до утворення комплексних сполук, нерозчинних у лужному розчині й накопичення в мембрані. Підвищення вмісту сульфат-іонів

у живильному розсолі знижує розчинність NaCl і тим самим перешкоджає підтримці в аноліті необхідної концентрації хлориду натрію. Крім цього, надлишковий вміст сульфатів у розсолі сприяє забрудненню одержуваного розчину лугу сульфат-іонами і їхнім нагромадженням в об'ємі мембрани у вигляді твердого CaSO<sub>4</sub>, внаслідок чого мембрана руйнується.

У табл. 5.1 наведені граничнодопустимі концентрації домішок у живильному розсолі для мембранних електролізерів.

*Таблиця 5.1. Граничнодопустимі концентрації домішок у живильному розсолі для мембранних електролізерів*

| Катіони                             | Гранична концентрація, млн. <sup>-1</sup> | Аніони                        | Гранична концентрація, млн. <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------|---|-------------------------------|---|
| Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> | 0,02—0,05                                 | Г                             | 0,4                                       |
| Sr <sup>2+</sup>                    | 0,5                                       | SiO <sub>2</sub>              | 5,0—15,0                                  |
| Ba <sup>2+</sup>                    | 1,0                                       | NaClO <sub>3</sub>            | 4,5—25,0*                                 |
| Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> | 0,1—1,0                                   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2,0—4,7*                                  |
| Al <sup>3+</sup>                    | 0,1                                       | Важкі метали                  | 0,01                                      |

\*Концентрація приведена в кг/м<sup>3</sup>.

Слід зауважити, що мембранні електролізери потребують більш чистий розсіл у порівнянні з діафрагменними.

## 5.2. Технологічна схема виробництва хлору й гідроксиду натрію

Технологічна схема виробництва хлору й гідроксиду натрію мембранним методом включає стадії підготовки й очищення розсолу, електролізу, упарювання електролітичного лугу й обробки хлору й водню. Основні відмінності мембранного процесу від класичних методів одержання хлору й гідроксиду натрію поля-

гають у тім, що мембранний процес вимагає більше глибокого очищення живильного розсолу від домішок і значного підкислення аноліту.

На рис. 5.5 наведена звичайна технологічна схема промислової установки, у якій як сировина використовується тверда сіль (природна або зворотна з діафрагменного виробництва).

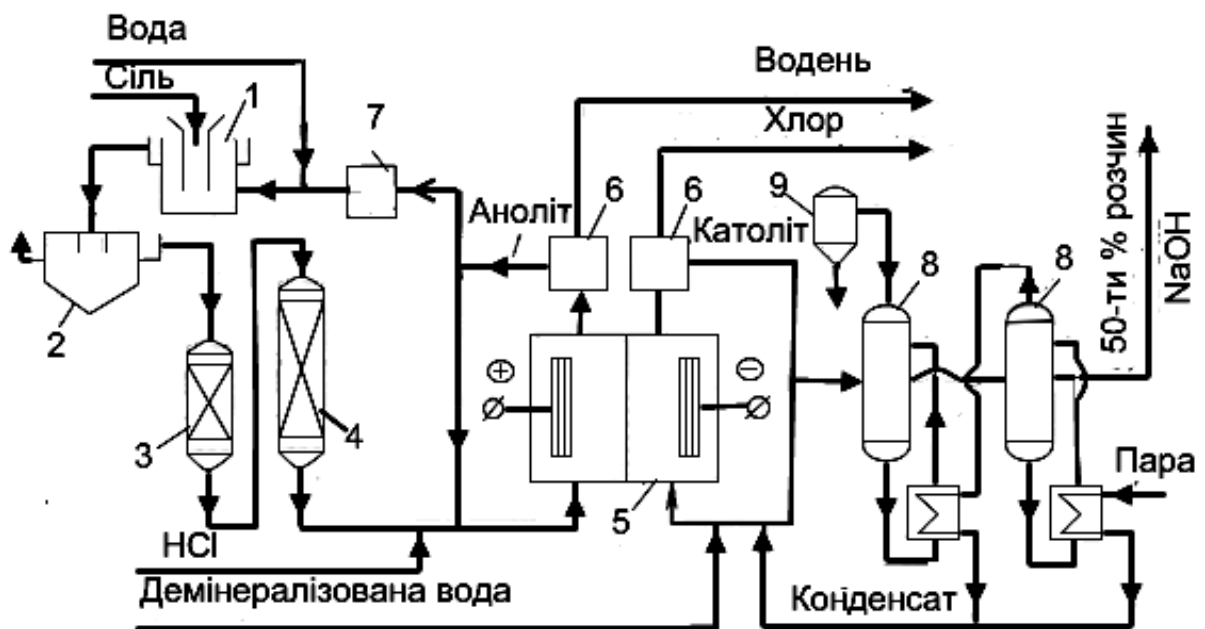


Рис. 5.5. Принципова технологічна схема мембранного процесу: 1 — сатуратор; 2 — освітлювач; 3 — фільтр; 4 — колони для іонообмінного очищення; 5 — електролізер; 6 — сепаратори; 7 — вузол дехлорування аноліту; 8 — випарні апарати; 9 — барометричний конденсатор

Подібні промислові установки складаються, як правило, із чотирьох відділень: готування розсолу і його первинного очищення, вторинного очищення розсолу, електролізу й упарювання електролітичного луку.

### 5.2.1. Готування розсолу і його первинне очищення

Підготовка розсолу включає: дехлорування аноліту, виведеного з мембранних електролізерів, вакуумним, хімічним і (або) електрохімічним способами; насичення дехлорованого аноліту природною, випареною або зворотною сіллю, отриманою на стадії випарки діафрагменних електролітичних лугів; содово-каустичне очищення розсолу (у випадку використання як сировини природної солі).

Аноліт, що виходить із анодних камер мембранних електролізерів, містить  $200 \text{ кг/м}^3$  хлориду натрію. Для використання цього аноліту як живильного розсолу його насичують у сатураторах твердою сіллю до вмісту  $\text{NaCl } 300 \text{ кг/м}^3$ .

Однією з особливостей мембранного процесу є наявність замкнутого розсольно-анолітного циклу, тому домішки, що вводяться в даний цикл із сіллю й водою, а також побічні продукти, що утворюються при електролізі, будуть поступово накопичуватися, якщо їх не виводити із системи або не руйнувати. Для забезпечення необхідної якості живильного розсолу в технологічній схемі передбачають установку для руйнування хлоратів (хімічним або електрохімічним методами) і установку для очищення розсолу від сульфатів хлоридом барію. Використовують також схеми, у яких частина дехлорованого насиченого аноліту передається для живлення діафрагменних електролізерів. В процесі електролізу вода витрачається на електрохімічне розкладання, на віднесення з електролізними газами, а також виводиться з одержуваним розчином гідроксиду натрію. Для забезпечення збалансованості процесу в розсольно-анолітний цикл додають воду.

Розсіл, що пройшов содово-каустичне очищення, містить значну кількість твердих домішок. Ці домішки видаляють фільтрацією розсолу через шар кремнезему або мармурової крихти,

а потім на фільтрах дискового або патронного типу з наливним шаром порошкової целюлози. Тонке очищення дозволяє зменшити вміст кальцію й магнію в розсолі до  $5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>.

### **5.2.2. Вторинне очищення розсолу**

Очищення розсолу від домішок кальцію, магнію до 0,02 мг/дм<sup>3</sup> і важких металів здійснюють у колонах, заповнених іонообміною смолою. У якості іонообмінників використовують слабокислий іоніт із сополімеру на основі акрилату або метакрилату, смолу, поліамфоліт й ін.

Вторинне очищення розсолу проводять на установці, що складається з декількох колон, які можуть бути включені в роботу послідовно або паралельно по ходу розсолу. Спосіб включення визначається типом смоли, конструкцією колони, її розмірами й потужністю виробництва.

Кожна з колон для іонообмінного очищення розсолу працює періодично, тому що в міру накопичення в іонообмінній смолі домішок зменшується обмінна ємність смоли й настає момент, коли на виході концентрація домішок в розсолі є вище, ніж допустима. При вичерпанні обмінної ємності смоли колону відключають від загального ланцюга й переводять на роботу в режимі регенерації.

Відключення колон і операції по регенерації смоли виконуються, як правило, автоматично відповідно до заданої програми. Нижче як приклад наведена циклограма роботи стадії вторинного очищення розсолу, що проводять у трьох послідовно з'єднаних колонах (табл. 5.2).

В основу режиму регенерації покладені процеси відмивання іонообмінної смоли від домішок з одночасним її перекладом у Н-форму розчином хлороводневої кислоти й наступним перетворенням смоли в Na-форму розчином лугу.

Таблиця 5.2. Циклограма роботи трьох послідовно з'єднаних колон вторинного очищення розсолу

| № колони | Режим роботи колон через рівні інтервали часу |   |   |   |
|----------|---|---|---|---|
| I        | 1   | P | 2 | 1 |
| II       | 2   | 1 | P | 2 |
| III      | P   | 2 | 1 | P |

(I—III — номер колони на настановній площадці; 1—2 — номер колони в послідовному ланцюзі в робочому режимі; P — режим регенерації).

### 5.2.3. Електроліз

Розсіл, що пройшов очищення в колонах з іонообмінною смолою, підкисляють і подають в анодні камери. З анодних камер аноліт й хлор-газ виводять у сепаратор, де відбувається відділення газової фази. Хлор-газ направляють на обробку, а аноліт розділяють на два потоки: один потік знову надходить в анодні камери, а інший — на дехлорування.

З катодних камер електролізера разом з воднем виводять католіт. Після відділення водню в сепараторі католіт подають знову в електролізер і частково передають у відділення упарювання. Водень із сепаратора надходить у цеховий колектор і передається на обробку. У катодні камери електролізера подається конденсат зі стадії упарювання лугу й демінералізації води. Для підтримки оптимального температурного режиму роботи електролізера в технологічній схемі передбачають установку теплообмінників на лінії подачі живильного розсолу або в циркуляційні контури аноліту й католіту.

Відділення електролізу, як правило, повністю автоматизовано. На кожному електролізері автоматично регулюються температура процесу, тиск хлору й водню, витрата живильного розсолу, хлороводневої кислоти й демінералізованої води.

Для забезпечення безпеки обслуговуючого персоналу й збереження устаткування мембранні електролізери оснащені блокувальними пристроями. Наприклад, при припиненні подачі розсолу, води або кислоти передбачено відключення струмового навантаження. З іншого боку, відсутність струмового навантаження призведе до автоматичного відключення подачі кислоти й води. Крім цього, є системи блокувань, що спрацьовують при підвищенні тиску в газових комунікаціях, збільшенні напруги на електролізері й ін.

#### **5.2.4. Доупарювання електролітичного лугу**

Незначний вміст хлориду натрію в лузі, що одержують в мембранних електролізерах, істотно спрощує стадію упарювання лугу на відміну від аналогічної стадії в процесі з діафрагмою. З іншого боку, більш жорсткі вимоги до якості мембранного гідроксиду натрію, призводять до необхідності використання дорогих корозійностійких матеріалів при виготовленні випарної апаратури.

Для упарювання лугу, який одержують за мембранною технологією, найбільше поширення отримали трьохступінчасті протитоківі випарні системи, оснащені апаратами з падаючою плівкою, і системи на основі апаратів зі співвісною камерою, що гріє, і примусовою циркуляцією. У ряді випадків для утилізації тепла готового розчину гідроксиду натрію (50 % NaOH) використовують схему, у якій вихідний електролітичний луг підігрівається 50 %-вим лугом, що надходить із упарювання. При упарюванні електролітичного лугу від 35 % до 50 % NaOH на кращих випарних системах витрата пари, що гріє, на кожну тонну 100 %-го NaOH становить близько 450 кг.



### 5.3. Конструкції мембранних електролізерів

Конструкції електролізерів для мембранного процесу мають специфічні особливості, які в першу чергу зв'язані із властивостями, якістю й вартістю катіонообмінних мембран.

#### 5.3.1. Іонообмінні мембрани

В процесі мембранного електролізу анод і катод відділені один від одного іонообмінною мембраною, через яку не проникають гази, майже не проникають рідини, але пропускають переважно катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

Мембрани, якими оснащені сучасні промислові електролізери, являють собою плівку з перфторованого полімеру. Витримання сухої мембрани в розчині електроліту надає їй електропровідні властивості.

До іонообмінних мембран, які використовуються у процесі одержання хлору й гідроксиду натрію електролізом розчину хлориду натрію, пред'являється ряд певних вимог:

- висока хімічна стійкість при впливі сильних окислювачів (атомного й молекулярного хлору, хлорокислих сполук) і концентрованого лугу при високих температурах (70—100 °С);
- висока селективність, що забезпечує високий вихід за струмом гідроксиду натрію (не нижче 91 %);
- невисокий електричний опір (спадання напруги на мембрані не повинне перевищувати 0,5 В при щільності струму 3—6 кА/м<sup>2</sup>);
- достатня механічна міцність у процесі експлуатації;
- стабільність розмірів і характеристик мембрани в процесі роботи.

Промислові мембрани мають опір розриву не менше 14,7 кН/м. Міцність при розриві — не менше 14,7 МПа, стійкість до багаторазового вигину — не менше 20 подвійних перегинів. У проекції поперечного розрізу повинні бути відсутніми пухирці.

Вимогам до хімічної стійкості більшою мірою задовольняють перфторовані сополімери, наприклад, сополімер перфторвінілового ефіру й тетрафторетилену, з іоногенними групами. Однак, такі матеріали в розчинах електролітів набухають і на 5—15 % збільшуються в розмірах. Для зменшення набрякання мембрану армують сіткою або тканиною з політетрафторетилену. Армування дозволяє також підвищити механічну міцність мембран. Армована тканина може бути поміщена як всередину мембрани, так і на її поверхні.

Наявність армованої тканини призводить до деякого збільшення електричного опору мембрани, при цьому його величина залежить від характеристик армованої тканини (товщина нитки, відстань між сусідніми нитками). Для зниження спадання напруги на мембрані використовують тканину, у яку включені нитки з політетрафторетилену й з матеріалу, наприклад, лавсану, що руйнується при електролізі.

Електрохімічні властивості катіонообмінних мембран визначаються головним чином складом полімерного матеріалу, який використовують для їхнього виготовлення. Для оцінки виходу за струмом мембранного процесу запропоноване наступне вираження:

$$B_c = 1 - \frac{1}{1 + \frac{U_{Na^+}}{U_{OH^-}} \left( 1 + \frac{C\varepsilon}{\omega C_k} \right)}, \quad (5.4)$$

де  $B_c$  — вихід за струмом, частки одиниці;  $U_{Na^+}$ ,  $U_{OH^-}$  — рухливість іонів  $Na^+$  і  $OH^-$  у тілі мембрани відповідно;  $C\varepsilon$  — обмінна ємність мембрани, екв/кг (кількість іонообмінних груп, які при-

ходяться на одиницю маси сухої мембрани);  $\omega$  — вологоємність мембрани, кг/кг (кількість поглиненої води, що приходить на одиницю маси сухої мембрани);  $C_k$  — концентрація луку в катоді, кмоль/м<sup>3</sup>.

Розрахунок за цим виразом показує, що вихід за струмом близько 90 % досягається при значенні відношення  $C\varepsilon/(\omega C_k) = 6 \cdot 10$ . Звідси виникає необхідність зниження вологоємності для збільшення виходу за струмом. Разом з тим зниження вологоємності призводить до росту спадання напруги на мембрані. Тому на практиці застосовують мембрани з комбінацією шарів: тонкий шар (близько 5—10 мкм), що має низку вологоємність й забезпечує високий вихід за струмом з катодної сторони й відносно товстий шар (близько 100 мкм) з високою вологоємністю, що має низький електричний опір з анодної сторони. За цим принципом конструюють практично всі мембрани для електролізу розчинів хлоридів лужних металів. Наприклад, введення аміногруп у сополімер перфторованого ефіру й тетрафторетилену й заміна його сульфогруп карбоксильними знижує вологоємність мембрани в 2—5 рази.

У сучасних виробництвах хлору й гідроксиду натрію за мембранним методом використовують винятково перфторовані катіонообмінні мембрани, при цьому найбільше поширення у світі мають мембрани американської фірми «Дюпон» (торговельна марка «Нафіон»), а також мембрани японських фірм «Асахі Кемикл» (торговельна марка «Асиплекс») і «Асахі Гласі» (торговельна марка «Флеміон»).

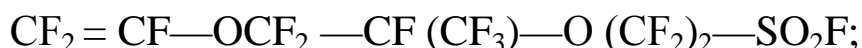
Мембрана «Асиплекс» виготовлена із двох плівок, які отримують в результаті екструзії сополімерів, які містять сульфогрупи з різною еквівалентною масою. Зміцнення мембрани досягається армуванням тканиною з політетрафторетиленових волокон. З метою підвищення експлуатаційних характеристик армована плівка з катодної сторони на глибині 10—20 мкм піддається складній хімічній обробці для заміни частини сульфогруп на карбоксильні.

У табл. 5.3 представлені деякі показники процесу одержання хлору й гідроксиду натрію при використанні мембран цих фірм.

**Таблиця 5.3. Порівняльні характеристики процесів електрохімічного одержання хлору й гідроксиду натрію з різними катіонообмінними мембранами**

| Показник  | Тип мембран |           |           |
|---|-------------|-----------|-----------|
|   | «Асиплекс»  | «Флеміон» | «Нафіон»  |
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>                                 | 3,0—4,0     | 3,0       | 3,0—4,0   |
| Вихід за струмом на початку й наприкінці терміну служби мембрани, % | 94/91       | 94/91     | 95/91     |
| Питома витрата електроенергії, кВт·год./т NaOH (100 %)              | 2520        | 2430      | 2400—2770 |
| Концентрація лугу, %  | 29—31       | 35—36     | 32—33     |
| Термін служби мембрани, міс.  | 18          | 18        | 24        |
| Температура експлуатації, °С  | 90          | 90±2      | 80—95     |
| Водневий показник рН аноліту  | 2,5—3,0     | 2,0—5,0   | 2,0—5,0   |
| Вміст хлориду в електролизі, % мас.                                 | 0,02        | 0,015     | 0,015     |

Для одержання сополімерів використовують тетрафторетилен і мономери типу:



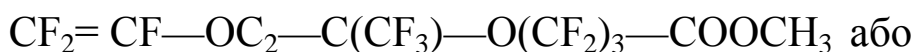
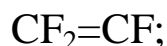
Мембрану виготовляють у вигляді плівки товщиною 100—150 мкм розміром 1,2?2,4 м.

Основним недоліком використання мембран такого типу є порівняно невисока концентрація лугу, який одержують.

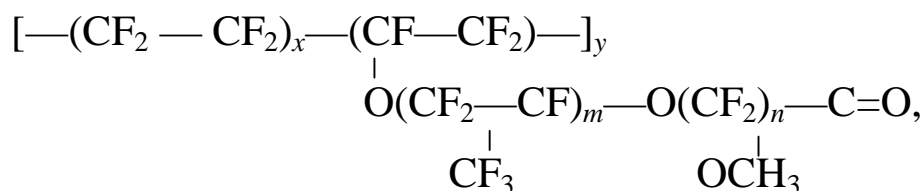
Мембрана «Флеміон» дозволяє безпосередньо в електролізері одержати луг, що містить 35—36 % мас. гідроксиду натрію. Її конструкція також включає дві плівки з полімерів одного типу з різною еквівалентною масою, які зварені в одну плівку. Міцність мембрани забезпечується за рахунок інертного волокна

з полімеру типу політетрафторетилен, що вводиться в плівку на стадії екструзії (стадія одержання плівки з полімеру).

Мембрана «Флеміон» виготовляється на основі наступних мономерів:



У результаті процесу сополімеризації одержують полімер, що має наступну структуру:

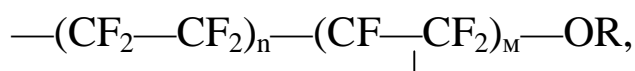


де  $m = 0$  або  $1$ ,  $n = 1—5$ ,  $x = 5—13$ ,  $y \approx 1000$ .

Для збільшення гідрофільності мембрани та зменшення кількості пухирців газу, що налипають на мембрану в процесі експлуатації, обидві поверхні мембрани обробляють неорганічними речовинами, що утворюють оксиди. Така обробка дозволяє зменшити спадання напруги на мембрані приблизно на 200 мВ.

Крім високої концентрації лугу, який одержують, перевагою мембрани «Флеміон» є невисокий вміст хлориду натрію в продукті. Мембрани даного типу не вимагають додаткової хімічної обробки й, завдяки виготовленню катодної частини мембрани з карбоксилірованого полімеру, забезпечують високий вихід за струмом гідроксиду натрію при концентрації лугу від 30 до 40 % мас.

Сучасні мембрани фірми «Нафіон» мають наступну хімічну структуру:



де R — іоногенна група —SO<sub>3</sub>H або —COOH.

Мембрана включає два шари, один із яких, звернений до анода, містить у матриці іоногенні карбоксильні групи, а інший,

звернений до катода, — сульфогрупи. При цьому шар з боку анода, що володіє низьким електричним опором, має більшу товщину, ніж шар з боку катода, що характеризується високою селективністю. Армована тканина на основі тетрафторетилену поміщена в шар мембрани, звернений до анода. З метою збільшення міцності тканини, яка застосовується при виготовленні мембрани, в армовану тканину вводять нитки з лавсану, які в процесі електролізу руйнуються.

Мембрана «Нафіон 901» дозволяє одержати розчин гідроксиду натрію з концентрацією 32 % мас. при щільності струму 4 кА/м<sup>2</sup>, виході за струмом 95 %. Споживання енергії на 1 т становить 2560 кВт·год., перенос води з аноліту в католіт — 3,7 моль Н<sub>2</sub>О на 1 моль іонів натрію.

Мембрана «Нафіон NX-90209» дозволяє одержати гідроксид натрію з виходом за струмом до 96 % при витратах електроенергії — 2190 кВт·год./т (щільність струму — 3,0 кА/м<sup>2</sup>); 2360 кВт·год./т (4 кА/м<sup>2</sup>). Мембрани цього типу більшою мірою переносять воду з аноліту в католіт (4,1 моль Н<sub>2</sub>О/моль Na<sup>+</sup>), що дозволяє істотно знизити витрати демінералізованої води для підживлення катодної камери електролізера.

Мембрана «Нафіон NX-961» має кращі характеристики в порівнянні з попереднім типом. При концентрації NaOH 33 % мас. витрата електроенергії на 1 т гідроксиду натрію становить:

|                                     |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup> | 2,0  | 3,0  | 4,0  |
| Витрата електроенергії, кВт·год.    | 1950 | 2100 | 2230 |

### 5.3.2. Типи мембранних електролізерів

Існує велика кількість типів мембранних електролізерів. Можна виділити наступні основні класифікаційні ознаки електролізерів з мембраною:

- за способом включення електродів електролізери діляться на монополярні й біполярні;
- електролізери можуть будуватися по фільтр-пресному принципі або мати один загальний корпус;
- робоча поверхня електродів може бути плоскою або профільованою (гребінчастою, гофрованою й т. д.);
- за способом організації циркуляції електроліту електролізери можуть бути із примусовою або із природною циркуляцією;
- електролізери можуть складатися з автономних (ізольованих один від одного) або з неавтономних електричних комірок.

Конструкція електролізера повинна забезпечувати просте й швидке складання й розбирання з багаторазовим використанням окремих елементів електролізера.

Мембранні електролізери фільтр-пресного типу повинні забезпечуватися пристроями, які дозволяють замінити окремі комірки без розущільнення інших комірок.

Елементи й деталі електролізерів повинні виконуватися з корозійностійких матеріалів, що виключають забруднення продуктів і мембран.

Поверхні електродів, звернені до мембрани, не повинні мати гострих виступів. Конструкція електродів повинна забезпечувати найшвидше видалення пухирців газів з міжелектродного простору.

В електродних камерах електролізера організована циркуляція електроліту з високою швидкістю. При цьому циркуляція не повинна призводити до коливань мембрани й вібрації електролізера. Необхідно, щоб конструкція електролізера передбачала виключення шкідливого впливу витоків струму на елементи електролізера.

Промислові мембранні електролізери будуються в основному за фільтр-пресним принципом як з монополярним включенням електродів, так і біполярним.

Мембранний електролізер фірми «Уде» представлено на рис. 5.6.

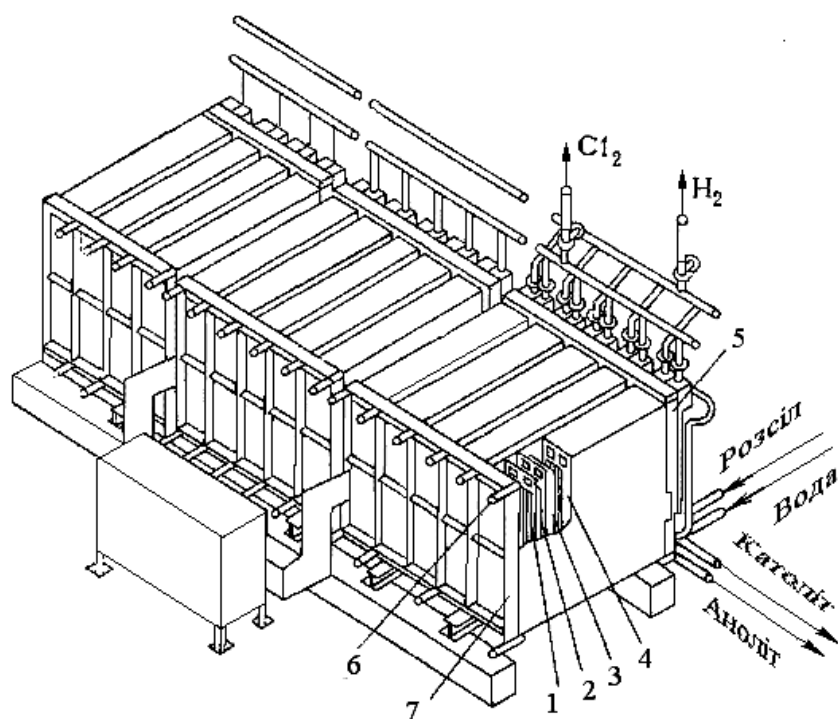


Рис. 5.6. Електролізер «Уде»: 1 — анодний блок; 2,4 — електродні рами; 3 — катодний блок; 5,7 — стяжні плити; 6 — болт

Фірма «Де Нора» (Італія) розробила цілий ряд конструкцій мембранних електролізерів, які будуються за модульним принципом. Основні характеристики двох електролізерів фірми «Де Нора» надані в табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Основні характеристики двох електролізерів фірми «Де Нора»

|   |        |         |
|---|--------|---------|
| Тип електролізера                                     | 32DD88 | 52DD150 |
| Кількість комірок, шт.                                | 32     | 52      |
| Струмове навантаження, кА                             | 100    | 300     |
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>                   | 3,55   | 3,85    |
| Напруга на електродах, В                              | 3,10   | 3,14    |
| Робоча поверхня, м <sup>2</sup>                       | 0,88   | 1,5     |
| Витрата електроенергії на 1 т 100 %-го NaOH, кВт·год. | 2180   | 2215    |



У конструкціях змінюється число електродів, робоча площа мембран, щільність струму. Електролізери фірми «Де Нора» характеризуються зниженою витратою електроенергії на одержання гідроксиду натрію, що досягається зближенням електродів з мембраною.

Конструкція електролізера MGC фірми «Окситек» (США) наведена на рис. 5.7.

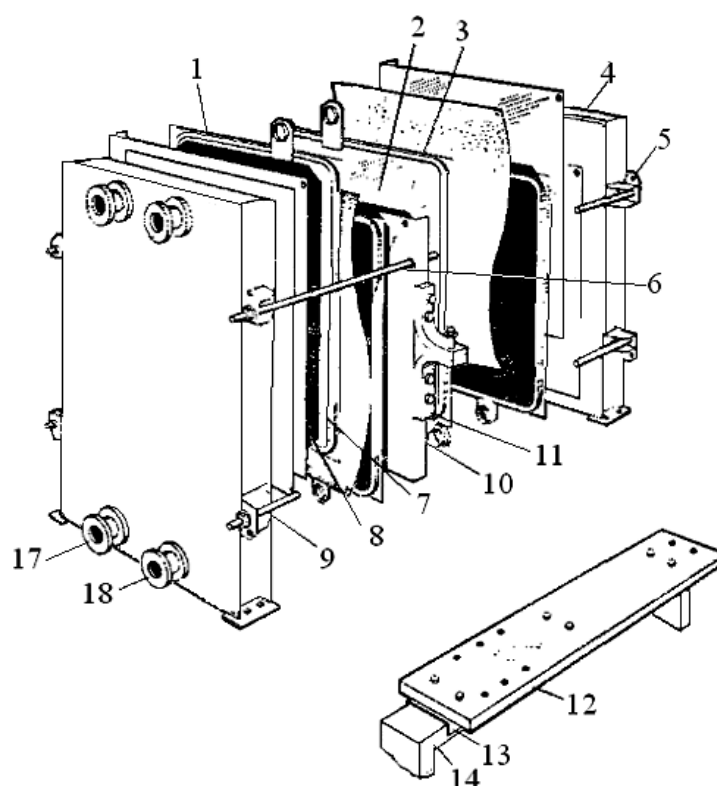


Рис. 5.7. Електролізер MGC фірми «Окситек»: 1 — катод; 2 — анод; 3 — катіонообмінна мембрана; 4 — стяжна плита; 5 — сполучна шпилька; 6 — анодний розподільник струму; 7 — катодний розподільник струму; 8 — сітчаста прокладка; 9 — ізолятор; 10 — розпірна гільза колектора; 11 — струмова шина; 12 — розподільна шина; 13 — ізоляційна прокладка; 14 — опора; 15, 16 — штуцери для виводу аноліту й католіту відповідно; 17, 18 — штуцери для введення розсолу й лугу відповідно

Електролізер містить набір монополярних катодів 1 і анодів 2, які чергуються між собою віддалених один від одного іонообмінними мембранами 3. Електроди з мембранами й прокладками

стягнуті в єдиний фільтр-пресний агрегат за допомогою торцевих стяжних плит 4 і сполучних шпильок 5. Для забезпечення рівномірного розподілу струму по поверхні електродів в електролізері передбачена установка спеціальних розподільників струму 6, 7. Струмівідвід до кожного електрода здійснюється індивідуально за допомогою струмівідвідних шин 11 і розподільчої шини 12, встановленої на опорі 14.

Введення електролітів здійснюється в нижній частині електродних камер, а вивід електролітичного лугу й аноліту — з верхньої частини. У табл. 5.5 наведена характеристика електролізерів MGC.

Таблиця 5.5. Характеристика електролізерів MGC

| Тип електролізера                                     | MGC-4     | MGC-30    |
|---|-----------|-----------|
| Число комірок, шт.                                    | 4         | 30        |
| Струмове навантаження, кА                             | 12—30     | 90—225    |
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>                   | 2—5       | 2—5       |
| Витрата електроенергії на 1 т 100 %-го NaOH, кВт·год. | 2100—2450 | 2100—2450 |

Процес виробництва хлору й гідроксиду натрію згідно мембранному методу, а також елементи конструкції мембранних електролізерів безупинно удосконалюється. У недалекому майбутньому очікується поява нових іонообмінних мембран й конструкцій електролізерів, які дозволять одержати розчин гідроксиду натрію з концентрацією 46—50 % безпосередньо в електролізері й істотно скоротити енергетичні витрати на виробництво гідроксиду натрію.

#### 5.4. Технологія плавленого гідроксиду натрію

Плавлений гідроксид натрію використовується у багатьох процесах: при одержанні фенолу, резорцину, у виробництві скла, як компонент розплавлених електролітів. У порівнянні з рідким,

плавлений продукт істотно менш корозійно-активний, компактний. Його легко транспортувати й зберігати.

Процес плавлення полягає у видаленні з розчину гідроксиду натрію води й доведення концентрації до 99 % і більше.

Вихідною сировиною для виробництва плавленого гідроксиду натрію є товарна сода каустична (46—50 % мас.). Плавку гідроксиду натрію на старих установках, як правило, проводять у дві стадії в чавунних казанах, що обігріваються топковими газами. На рис. 5.8 наведена схема одержання плавленого гідроксиду натрію.

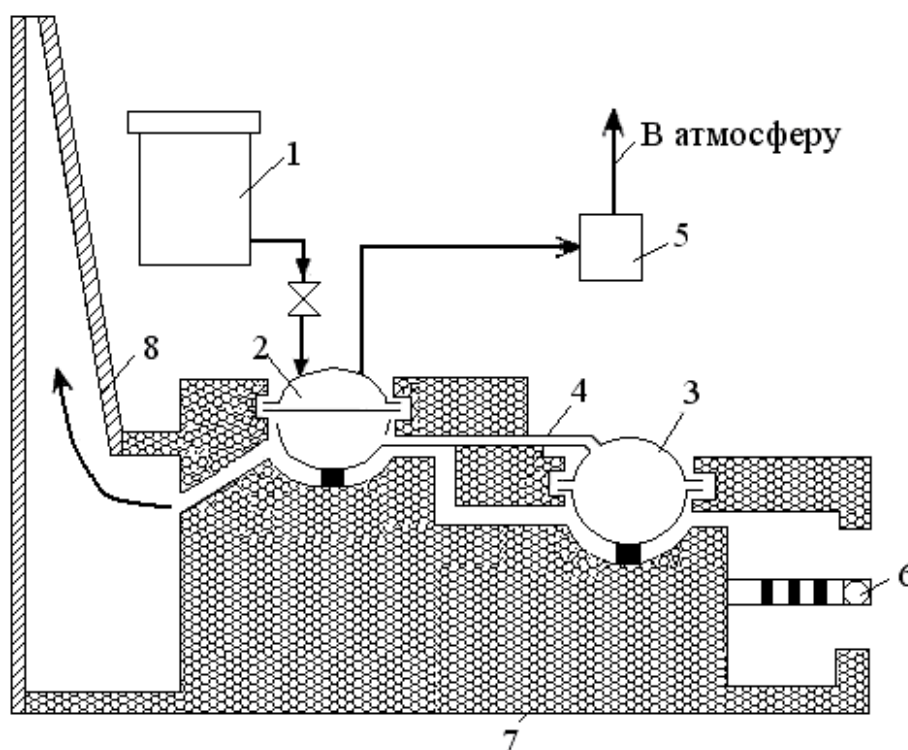


Рис. 5.8. Схема одержання плавленого гідроксиду натрію в казанах: 1 — напірний бак; 2 — казан-підігрівник; 3 — казан-плавитель; 4 — переточна труба; 5 — вентилятор; 6 — топлення; 7 — газохід; 8 — димар

Спочатку розчин гідроксиду натрію надходить у казан-підігрівник 2, де упарюється при нагріванні до 300—350 °С до концентрації 90 % мас. У процесі упарювання в казан 2 безупинно подають розчин NaOH з напірного бака 1, підтримуючи рівень указаний постійним. Пари води відсмоктують вентилятором 5.

Після того, як казан-підігрівник буде заповнений 90 %-вим розплавом гідроксиду натрію, розплав самопливом перетікає в казан-плавитель 3, де його нагрівають до 500—550 °С впродовж 10—12 годин, доводячи концентрацію гідроксиду в розплаві до 96—99 % мас.

Отриманий розплав гідроксиду натрію відстоюють при температурі 350 °С протягом 12 годин, після чого верхній прояснений шар розплаву перекачують заглибленим насосом на кристалізацію.

Донний, забруднений оксидами заліза й інших домішок шар, що залишається після відкачки проясненого розплаву, теж відкачують, охолоджують, розчиняють у воді й направляють на стадію упарювання електролугів діафрагменного електролізу.

Розплав, що надійшов на кристалізацію, твердіє на стінках обертового барабана-кристалізатора, з яких зрізується ножом і відділяється у вигляді лусочок. Лусочки плавленого гідроксиду натрію як готовий продукт завантажують у барабани.

Іноді в сталеві барабани розливають розплав NaOH, який відбирається безпосередньо з котла-плавителя. У цьому випадку гідроксид натрію надходить споживачеві у вигляді моноліту.

Процес одержання плавленого гідроксиду натрію в плавильних казанах — періодичний і малопродуктивний, володіє рядом недоліків, у зв'язку із чим на сучасних установках замінений на безперервні процеси плавки, що використовують апарати плівкового типу.

На рис. 5.9 показана схема установки безперервної плавки гідроксиду натрію.

Концентрування розчину гідроксиду натрію від 50 до 99 % мас. відбувається за одне проходження. Розчин NaOH подають у підігрівник 1, потім він надходить у трубки невеликого діаметра трубчастого прямооточного випарника 2, що обігрівається парами даутерма (суміш 26,5 % дифенілу й 73,5 % дифенілового ефіру) з температурою 370—380 °С. Зневоднювання проходить у вакуумі.

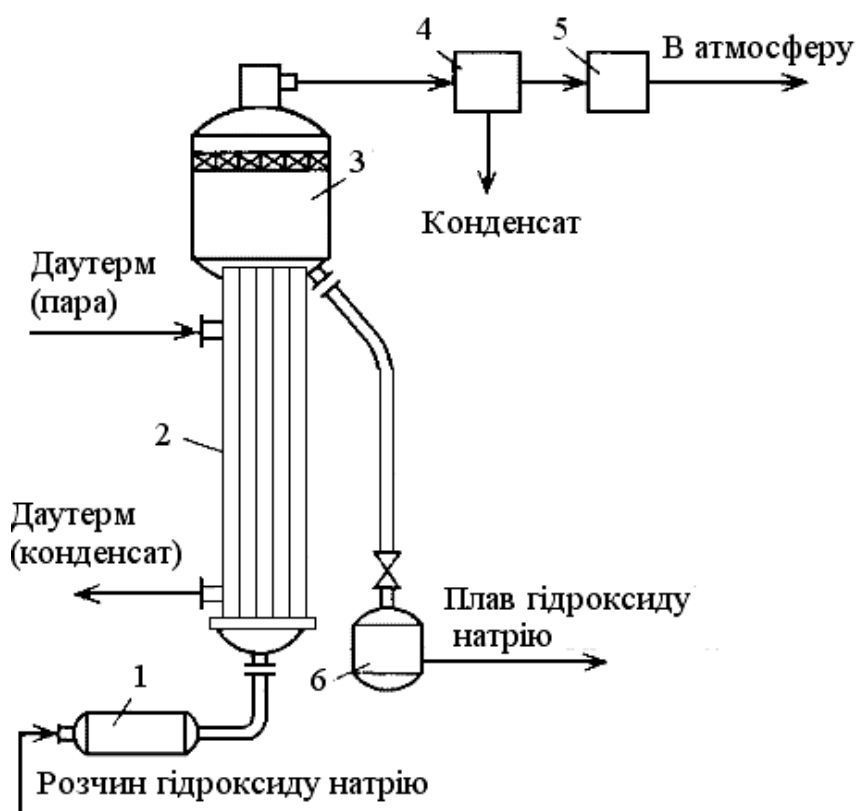


Рис. 5.10. Установка безперервного одержання плавленого гідроксиду натрію: 1 — підігрівник розчину; 2 — випарник; 3 — сепаратор; 4 — конденсатор водяних пар; 5 — вентилятор; 6 — збірник розплавленого гідроксиду натрію

Розчин гідроксиду натрію в трубках закіпає, і пара піднімається по трубках і за рахунок поверхневого тертя захоплює із собою плівку рідини, що «уповзає» по стінках труб, при цьому з неї випаровується вода. Обігрів випарника замість даутерму може здійснюватися іншими високотемпературними органічними теплоносіями або розплавленими солями, наприклад, нітратами лужних металів.

Розплавлений гідроксид натрію надходить у сепараційну частину 3 апарата, звідки пару води відсмоктують вентилятором 5 через конденсатор 4. Гідроксид перетікає по зливальній трубці в збірник плавленого лугу 6.

Поряд з апаратом із плівкою рідини, що піднімається, де швидкість пари в трубках становить  $w = 100$  м/с, використовують апарати з падаючою плівкою упареного розчину, у яких розчин гідроксиду натрію надходить у верхню частину випарника й швидкість пари в трубках складає 20—60 м/с. Завдяки більш низькій швидкості пари, в апаратах з падаючою плівкою зменшується ерозія стінок нікелевих трубок випарника, покритих оксидами нікелю, і їхнє корозійне руйнування.

Розплав, що одержується у плівкових апаратах надходить в установки для випуску плавленого гідроксиду натрію в товарній формі у вигляді кульок діаметром 1 мм, півсфер діаметром 5 мм, циліндричних шматочків об'ємом близько  $10 \text{ см}^3$ , лусочок або брусків масою до 50 кг.

Для пакування твердого гідроксиду натрію у вигляді брусків використовують фольгу, барабани сталеві або картонні з поліетиленовим вкладишем і полімерні мішки.

Технологія одержання плавленого гідроксиду калію аналогічна технології одержання плавленого гідроксиду натрію.

## 5.5. Одержання гідроксиду натрію підвищеної чистоти

Для підвищення чистоти діафрагменного гідроксиду натрію застосовують його очищення рідким аміаком у колонах, що працюють під тиском 30 МПа (рис. 5.11).

У колону 1 подають зі збірника 2 насосом 3, 50 %-вий розчин гідроксиду натрію, а вниз колони — рідкий аміак, що рухається протитоком до розчину гідроксиду натрію, екстрагуючи з нього домішки солей, насамперед хлорид й хлорат натрію. Рідкий аміак з невеликою кількістю розчину гідроксиду натрію з колони 1 надходить в апарат 4, де відганяється.

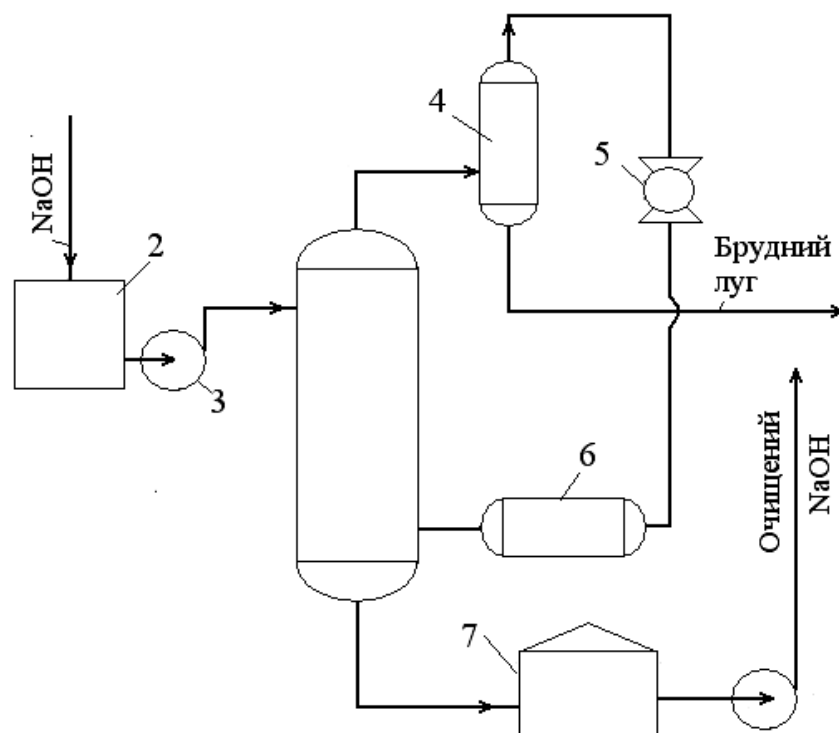


Рис. 5.11. Схема аміачного очищення діафрагменного гідроксиду натрію: 1 — екстракційна колона; 2 — збірник каустичної соди; 3 — насос; 4 — випарник аміаку; 5 — компресор; 6 — конденсатор аміаку; 7 — збірник очищеної каустичної соди

Потім аміак компресором 5 подають на скраплення в конденсатор 6, зріджений аміак знову надходить у нижню частину колони 1. Домішки, екстраговані аміаком, виводять із нижньої частини випарника 4. Очищений гідроксид натрію збирається в збірник 7, звідки відкачується.

Аміачне очищення діафрагменного гідроксиду натрію дозволяє одержати продукт, що наближається за якістю до гідроксиду натрію, який отримують ртутним методом.

Для спеціальних цілей потрібно мати особливо чистий NaOH, в якому вміст домішок не перевищує  $10^{-6}$  % мас. Такий продукт може бути отриманий повторним електролізом чистих розчинів гідроксиду натрію в електролізерах із ртутним катодом і нікелевими анодами. При одержанні високочистого NaOH для

живлення руйнівників амальгами необхідно застосовувати очищену воду й використовувати конструкційні матеріали, які не можуть забруднити одержуваний продукт. Плавлений гідроксид натрію високої чистоти одержують в апаратурі, виготовленої з особливо чистих матеріалів.

### 5.6. Одержання хлору й водню електролізом хлороводневої кислоти

В хлорорганічних виробництвах, як побічні продукти утворюються значні кількості хлороводневої кислоти або хлориду водню. Тому хлороводневу кислоту піддають електролізу.

Електроліз хлороводневої кислоти описується рівнянням:



Концентрація хлороводневої кислоти, температура і матеріал анода впливають на процес електролізу. При невеликому вмісті хлориду водню в розчині на аноді відбувається в основному розряд молекул води з виділенням кисню й окислюванням хлорид-іонів з утворенням хлорної кислоти. Підвищення концентрації HCl в електроліті до 15—20 % дозволяє придушити побічні процеси й наблизити вихід хлору за струмом до 100 %.

Як електродні матеріали для процесу електролізу хлороводневої кислоти звичайно служить графіт.

Напруга на електролізері в процесі електрохімічного розкладання HCl залежить від втрат напруги в електроліті й діафрагмі. При концентрації HCl в електроліті 20 %, електропровідність розчину максимальна, а отже, і мінімальні втрати напруги. Забезпечується також високий вихід за струмом хлору, найменша швидкість руйнування анодів і незначне віднесення хлориду водню із продуктами електролізу.



Для поділу електролізних газів і зменшення влучення розчиненого в аноліті хлору в катодний простір, електролізери забезпечуються діафрагмами з полівініл- і полівініліденхлоридної або політетрафторетиленової тканини, які характеризуються високою хімічною й механічною стійкістю в процесі електролізу. Є повідомлення про використання в даному процесі катіонообмінних мембран замість діафрагм, що дозволяє понизити напругу.

У промислових установках для електролізу хлороводневої кислоти застосовують біполярні електролізери фільтр-пресного типу, які можуть експлуатуватися в широкому інтервалі щільності струму ( $0,5\text{—}4,0\text{ кА/м}^2$ ). Електролізер включає набір рам з карболіту або іншого полімерного матеріалу, між якими розміщені діафрагми. Набір рам герметизується двома крайніми стяжними плитами за допомогою гвинтів. Схема електролізера наведена на рис. 5.12.

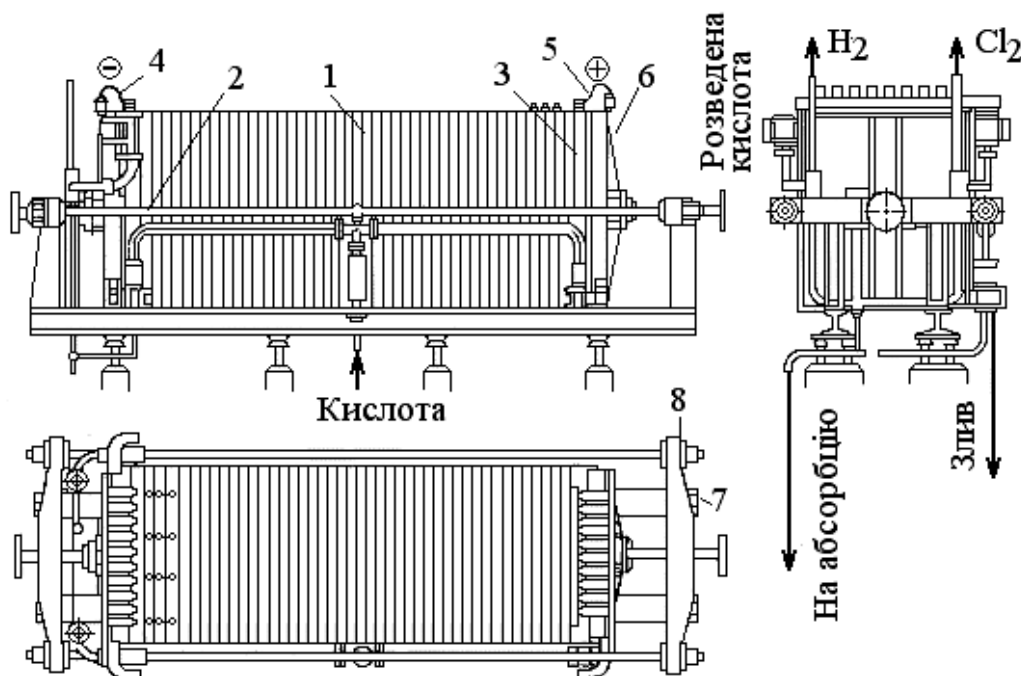


Рис. 5.12. Електролізер для електрохімічного розкладання хлороводневої кислоти: 1 — біполярні електроди; 2 — монополярний катодний елемент; 3 — монополярний анодний елемент; 4 — катодний струмопідвід; 5 — анодний струмопідвід; 6 — стяжна плита; 7 — гвинт; 8 — рама для стяжки електролізера

Живлення електролізера свіжим розчином електроліту здійснюють через нижній розподільчий канал. Газоподібні продукти електролізу разом із бризками розчину електроліту надходять із електродних камер у верхні газозбірні канали, у яких газові фази відділяються від розчину.

Для струмовідводу до крайніх монополярних електродів використовують графітові стрижні, приєднані до графітової плити монополярного електрода.

Збіднена кислота з електролізерів подається на насичення хлоридом водню до 30 % і знову вертається в електролізер. Газоподібні продукти електролізу охолоджуються й промиваються холодною водою або розведеною хлороводною кислотою в холодильниках змішування. Після промивання хлор сушать сульфатною кислотою й направляють споживачеві. Водень, що містить хлорид водню, додатково відмивають розчином гідроксиду натрію або кальцію й також передають споживачеві.

Зразкові показники роботи установки для електролізу хлороводною кислотою наведені в табл. 5.6.

**Таблиця 5.6. Зразкові показники роботи установки для електролізу хлороводною кислотою**

| Показники   | Значення  |
|---|-----------|
| Напруга на осередку електролізера, В                              | 2,00—2,36 |
| Щільність струму, кА/м <sup>2</sup>                               | 0,93—4,0  |
| Вихід за струмом, %   | 92—98     |
| Температура в електролізері, °С                                   | 75—80     |
| Витрата електроенергії на 1 т 100 %-го Cl <sub>2</sub> , кВт·год. | 1560—2200 |
| Витрата графітових електродів на 1 т 100 % Cl <sub>2</sub> , кг   | 0,1       |

**Питання для самоперевірки**

1. Визначити додаткову витрату електроенергії (на 1 т продукту), викликану перенапругою 0,25 В при електролітичному одержанні водню.
2. Обчислити електрохімічні еквіваленти елементів у відповідних електролітах: а) Ag у  $\text{AgNO}_3$ ; б) Cu у  $\text{CuSO}_4$ ; в) Hg у  $\text{HgCl}_2$ ; г) Hg у  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ; д) Au в  $\text{AuCl}_3$ .
3. При пропусканні струму через послідовно включені електролізери з розчинами  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{FeCl}_3$  у першому електролізері на катоді утворилося 1,118 м металевого срібла. Скільки грамів міді виділиться в другому електролізері й у третьому?
4. Нехай при електролізі розчинів  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{AgNO}_3$  вихід за струмом складає 100 %. Визначити: а) однакова чи різна кількість електрики, що витрачається при виділенні 1 г-екв Cu і 1 г-екв Ag; б) однакова чи різна витрата енергії на виділення 1 г-екв кожного з цих металів.
5. При проходженні струму послідовно через електролізери, що містять ціаніди срібла і золота, у першому електролізері на катоді виділилося 0,1079 г Ag, у другому — 0,0657 г Au. Обчислити: еквівалент золота і його валентність у сполуці, яка піддається електролізу.
6. Скільки грамів міді виділиться на катоді при електролізі розчину мідного купоросу, якщо застосовувати струм силою 0,2 А протягом 1 год. 15 хв. і при виході за струмом 90 % ?
7. Скільки грамів  $\text{PbO}_2$  виділиться на аноді при електролізі солі свинцю в азотнокислом розчині струмом у 0,15 А і протягом 40 хв.?
8. Накресліть схему електролітичної комірки з катіонообмінною мембраною.

9. Які іони можуть переноситися через іонообмінну мембрану з анодного простору в католіт і навпаки?
10. Поясніть, до чого може призвести підвищення щільності струму на іонообмінній мембрані.
11. Яку роль відіграє концентрація NaCl в аноліті?
12. До чого призводить нагромадження в аноліті іонів Ca, Mg, Sr, Fe, Ba?
13. Накреслити принципову технологічну схему мембранного процесу електролізу повареної солі.
14. Що відбувається в іонообмінній колоні під час регенерації іонообмінної смоли?
15. Що таке циклограма роботи трьох послідовно з'єднаних колон вторинного очищення розсолу?
16. Що таке іонообмінна мембрана?
17. Які типи мембранних електролізерів Вам відомі?
18. За якими показниками оцінюють мембранні електролізери?
19. Схема одержання плавленого гідроксиду натрію в казанах.
20. Установка безперервного одержання плавленого гідроксиду натрію.
21. Що таке даутерм?
22. Схема аміачного очищення діафрагменного гідроксиду натрію.
23. Який матеріал використовують в аноді для процесу електролізу хлороводневої кислоти?
24. Який матеріал використовують в діафрагмі для процесу електролізу хлороводневої кислоти?
25. Пригадайте зразкові показники роботи установки для електролізу хлороводневої кислоти.
26. Яке значення має герметичність апаратури на стадіях сушки і стискання хлору?

## 6. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ

### 6.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Гіпохлорит натрію  $\text{NaClO}$  — сіль хлорнуватистої кислоти утворює зеленувато-жовті кристали, що при нагріванні до температури вище  $40\text{ }^\circ\text{C}$  розкладаються з утворенням хлориду натрію і кисню. При охолодженні концентрованих розчинів гіпохлорит виділяється у виді кристалогідратів, в основному пентагідрата  $\text{NaClO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Водні розчини гіпохлориту натрію володіють високими окисними властивостями і знаходять застосування в якості засобів дезінфекції та відбілювання, знезараження питної і стічної води, води плавальних басейнів та акваріумних й медичних споруд.

Гіпохлорит натрію випускають двох марок А і Б. Марка А застосовується для знезараження питної води, води плавальних басейнів, як сировину для одержання відбілюючих та дезінфікуючих засобів. Марка Б призначена для відбілювання тканин і як окислювач у вітамінній промисловості.

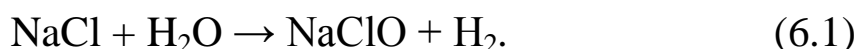
Якість гіпохлориту оцінюється за коефіцієнтом світпропускання (не менше як 20) та вмістом активного хлору (не менше  $190\text{ мг/дм}^3$  для марки А та  $170$  для марки Б), а також за концентрацією лугів в перерахунку на  $\text{NaOH}$  (не більше  $20\text{ г/дм}^3$  для марки А та  $60$  для марки Б). Крім того, передбачено обмеження концентрації заліза  $0,02\text{ г/дм}^3$  для марки А і  $0,06\text{ г/дм}^3$  для марки Б). Стандартом дозволяється втрати активного хлору в продовж 10 діб після вивантаження не більше 30 %.

Транспортується гіпохлорит натрію залізничним транспортом в спеціальних гумованих цистернах з верхнім зливом, автомобільним транспортом в спеціальних гумованих, поліетилено-

вих або склопластикових контейнерах, які належать користувачу, поліетиленових бочках ємністю 50—200 дм<sup>3</sup>. Гіпохлорит натрію вважається небезпечним вантажем.

## 6.2. Теоретичні основи процесу

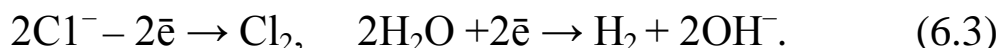
Сумарною реакцією в електролізері є:



Гіпохлорит натрію можна одержувати хлоруванням 20 %-вих розчинів гідроксиду натрію:



У процесі електролізу водних розчинів хлориду натрію на аноді відбувається розряд іонів  $\text{Cl}^-$  з утворенням хлору, а на катоді, в результаті відновлення води, утворюються гідроксид-іони і водень:



На аноді може відбуватися розряд гідроксильних іонів і води:

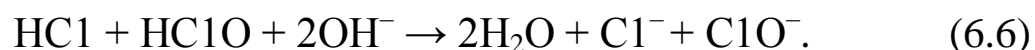


Для забезпечення протікання анодного процесу з утворенням хлору необхідно використовувати відповідний матеріал анода і підтримувати визначені умови електролізу — водневий показник рН і вміст хлориду натрію в електроліті, щільність струму, температуру процесу.

При інтенсивному перемішуванні електроліту в зоні, що прилягає до електродів, хлор, що виділяється, буде розчинятися в електроліті і піддаватися гідролізу з утворенням малодисоційованих хлорнуватистої і хлороводневої кислот:



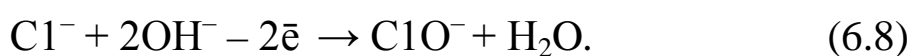
Іони  $\text{OH}^-$  нейтралізують ці кислоти, утворюючи гіпохлорит і хлорид натрію:



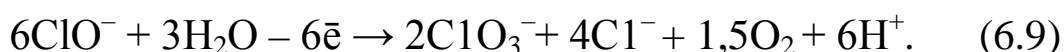
Сумарне рівняння процесу електролізу:



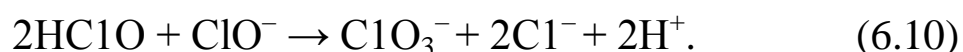
Гіпохлорит натрію може утворюватися і за рахунок безпосереднього окислювання іонів  $\text{Cl}^-$  на аноді:



На вихід за струмом гіпохлориту натрію впливають побічні процеси, при цьому він збільшується з підвищенням концентрації  $\text{NaCl}$  у розчині електроліту. При збільшенні концентрації гіпохлориту, а також при підвищенні рН розчину електроліту на аноді починає інтенсифікуватися окислювання гіпохлориту:

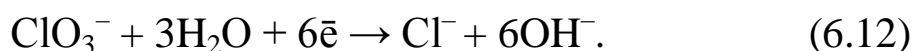
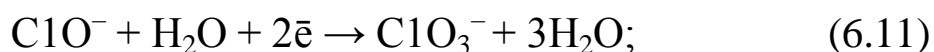


Одночасно в електроліті відбувається хімічне утворення хлоратів:



Побічні процеси, що протікають на аноді й в обсязі електроліту, є небажаними, тому що крім зниження виходу за струмом гіпохлориту натрію відбувається забруднення розчину, який одержують, хлоратом натрію.

На катоді протікають процеси електрохімічного відновлення гіпохлориту і хлорату натрію:



Швидкість протікання цих процесів обмежується підведенням іонів  $\text{ClO}^-$  і  $\text{ClO}_3^-$  до катода і зростає при збільшенні інтенсивності перемішування. Швидкість підведення зазначених іонів може бути

помітно знижена шляхом введення в електроліт добавок, що утворюють на катоді пористі плівки.

Для цієї мети використовуються солі хрому (дихромати натрію чи калію — 4—10 кг/м<sup>3</sup>). Застосовуються також добавки CaCl<sub>2</sub>. Однак дія хлориду кальцію виявляється тільки в лужному середовищі, а добавки хромових солей забруднюють продукт. Запропоновано використовувати катоди, виконані з нержавіючої сталі з високим вмістом хрому чи з хромовим покриттям.

Перемішування електроліту прискорює доставку іонів ClO<sup>-</sup> та ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> до поверхні катода і знижує вихід продукту через катодне відновлення. Проте електроліз ведуть з перемішуванням електроліту, тому що це сприяє більш повній взаємодії продуктів електродних процесів з утворенням гіпохлориту натрію і виключає втрати хлору з електролізними газами.

Для усунення побічних реакцій у процесі електролізу використовують нейтральні розчини хлориду натрію високої концентрації при низькій температурі (звичайно 20—25 °C), обмежують концентрацію гіпохлориту натрію в електроліті і підтримують високу щільність струму.

Проведення електролізу при високих концентраціях хлориду натрію сприяє зниженню потенціалу виділення хлору, скороченню втрат струму на виділення кисню і збільшенню виходу за струмом гіпохлориту натрію. Підвищення концентрації хлориду натрію збільшує електропровідність електроліту і тим самим знижується напруга на електролізері. Однак, якщо враховувати всі показники, що впливають на економіку процесу, то виявляється, що підвищення концентрації NaCl в електроліті збільшує питому витрату хлориду натрію, тому що знижується економічно виправданий ступінь перетворення хлориду в гіпохлорит. Звичайно електролізу піддають розчини, що містять 50—100 кг/м<sup>3</sup> NaCl, а в деяких випадках і близько 20 кг/м<sup>3</sup> (морська вода).

При організації процесу одержання гіпохлориту натрію електролізом хлориду натрію за періодичною схемою в електро-



літі можливе досягнення тільки строго визначеної концентрації NaCl. У іншому випадку, швидкості утворення і втрат гіпохлориту на катодне відновлення, перетворення в хлорат і хімічне розкладання стануть рівними. При цьому в міру подальшого збільшення концентрації гіпохлориту в розчині електроліту вихід його за струмом буде знижуватися. У цьому випадку кінцевим продуктом електролізу буде хлорат натрію, а не гіпохлорит.

На рис. 6.1 наведена залежність виходу за струмом, витрат електроенергії і витрати NaCl при електролізі 15 %-ного хлориду натрію від концентрації одержуваного гіпохлориту натрію.

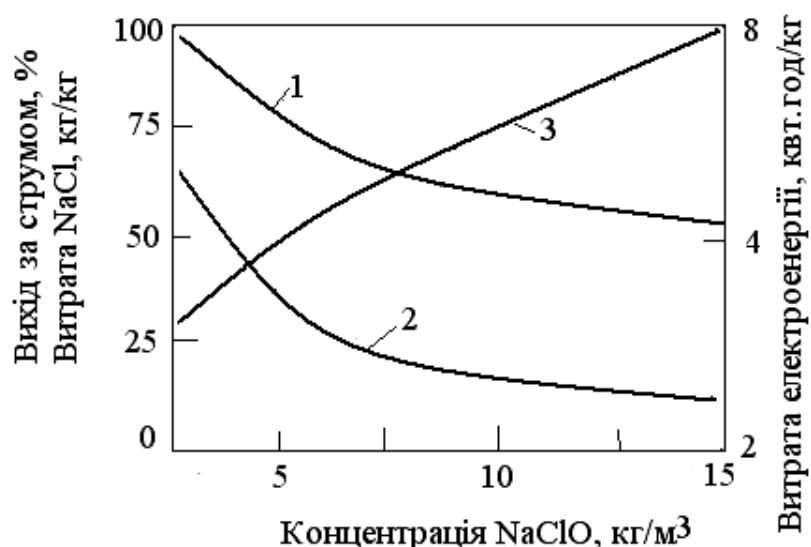


Рис. 6.1. Залежність виходу за струмом, витрат електроенергії і витрати NaCl при електролізі 15 %-ного хлориду натрію від концентрації одержуваного гіпохлориту натрію: 1 — вихід за струмом; 2 — питома витрата хлориду натрію; 3 — питома витрата електроенергії

При використанні для електролізу розчинів з меншою концентрацією хлориду натрію характер кривих, показаних на рис. 6.1, зберігається, однак вихід за струмом і питома витрата солі знижуються, а питома витрата електроенергії зростає.

Процес одержання гіпохлориту натрію електролізом розведених розчинів хлоридів характеризується жорсткими умовами

експлуатації анодів через те, що на них, крім розряду іонів  $\text{Cl}^-$ , відбувається також виділення кисню. Найбільш придатними є аноди, що включають титанову основу, на яку нанесене активне покриття з металів платинової групи чи із суміші оксидів металів на основі оксидів рутенію.

У табл. 6.1 наведені результати іспитів платино-титанових анодів (ПТА) і оксидно-рутенієвих титанових анодів (ОРТА) при електролізі 5%-го розчину  $\text{NaCl}$  при температурі  $25\text{ }^\circ\text{C}$  і різних значеннях потенціалу анода. Ці дані отримані при низьких концентраціях гіпохлориту натрію. При одержанні більш концентрованих розчинів вихід за струмом знижується.

**Таблиця 6.1. Залежність виходу за струмом гіпохлориту натрію від потенціалу ОРТА і ПТА**

| Потенціал, В | Вихід за струмом, % |     | Потенціал, В | Вихід за струмом, % |     |
|--------------|---------------------|-----|--------------|---------------------|-----|
|              | ОРТА                | ПТА |              | ОРТА                | ПТА |
| 1,28         | 24                  | —   | 1,60         | 98                  | —   |
| 1,35         | 67                  | —   | 1,65         | 74                  | —   |
| 1,40         | 73                  | 70  | 1,70         | 74                  | 97  |
| 1,475        | 72                  | —   | 2,00         | —                   | 93  |
| 1,55         | 85                  | 85  | 2,05         | —                   | 89  |
| 1,575        | 85                  | —   | 2,20         | —                   | 94  |

Оптимальна щільність струму при електролізі з використанням ОРТА складає  $1,5\text{—}2,0\text{ кА/м}^2$ . Вихід за струмом на ПТА практично не залежить від щільності струму в інтервалі  $1,0\text{—}4,0\text{ кА/м}^2$ .

Розчини гіпохлориту натрію з часом розкладаються. Швидкість розкладання  $\text{NaClO}$  збільшується з підвищенням концентрації гіпохлориту натрію. Дані по зміні часу розкладання половини активного хлору при кімнатній температурі наступні:

Початкова концентрація  $\text{NaClO}$ ,  $\text{кг/м}^3$ : 250 100 50 25

Період половинного розкладання, міс.: 0 7 24 60—72

При зберіганні хімічний гіпохлорит натрію з концентрацією  $170 \text{ г/дм}^3$  розкладається з видаленням хлору і кисню, втрачаючи біля 30 % власної активності впродовж перших трьох діб. Електрохімічний гіпохлорит натрію з концентрацією  $8 \text{ г/дм}^3$  може зберігатися більш як 7 діб, не змінюючи властивостей. Швидкість розкладання гіпохлориту натрію залежить від температури. Наприклад, у чистому лужному розчині  $\text{NaClO}$ , що спочатку містить  $50 \text{ кг/м}^3$  активного хлору, його концентрація зменшується наполовину при кімнатній температурі за 2 роки, при температурі  $60^\circ\text{C}$  зниження концентрації активного хлору удвічі відбувається вже через 13 діб, а при  $100^\circ\text{C}$  — 5 год. При відсутності домішок лужні розчини гіпохлориту натрію при низьких температурах досить стабільні і можуть зберігатися тривалий час. Розчини, які одержують електролізом нейтральних розчинів хлориду натрію чи морської води, стабілізують введенням гідрокарбонату (до  $10 \text{ кг/м}^3$ ) чи гідроксиду натрію.

У процесі розкладання гіпохлориту натрію розчин збагачується хлоридом натрію. У табл. 6.2 представлені дані по спільній розчинності  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaCl}$  у водних розчинах.

Таблиця 6.2. Взаємна розчинність системи  $\text{NaClO}$ - $\text{NaCl}$  у воді при температурі  $25^\circ\text{C}$

| Склад рідкої фази, % мас. |               |   |
|---------------------------|---------------|---|
| $\text{NaClO}$            | $\text{NaCl}$ | $\text{NaCl}$                                       |
| 5,75                      | 25,39         | теж саме  |
| 10,37                     | 20,30         | —»—   |
| 14,40                     | 16,80         | —»—   |
| 19,70                     | 13,80         | —»—   |
| 27,30                     | 8,75          | —»—   |
| 38,11                     | 4,33          | $\text{NaCl}+\text{NaClO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 40,0                      | —             | $\text{NaClO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$             |

Швидкість розкладання розчинів гіпохлоритів сильно прискорюється від дії світла, тому ці розчини зберігають у темряві.

Процес розкладання водних розчинів гіпохлоритів прискорюють домішки металів. Каталітична активність цих металів зменшується в наступному ряді:  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al}$ . Залізо попадає в розчин гіпохлоритів при корозії апаратів, трубопроводів і арматури, нікель — при корозії деталей, виготовлених з легованих сталей.

Для забезпечення стабільності розчинів  $\text{NaClO}$  встановлені гранично допустимі концентрації цих металів:

| Домішки              | Co  | Ni  | Cu  | Fe  | Al  |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ГДК, $\% \cdot 10^5$ | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |

Здатність металів прискорювати процес розкладання розчинів гіпохлориту натрію використовують у ряді випадків по прямому призначенню, наприклад, для видалення активного хлору зі стічних вод перед їх скиданням у каналізацію.

Для підвищення стійкості розчинів гіпохлориту натрію, що містять домішки солей важких металів, застосовуються добавки. Введення сульфату магнію в лужний розчин гіпохлориту натрію призводить до утворення гідроксиду магнію, що, у свою чергу, адсорбує іони металів. З цією ж метою вводять азбестове волокно. Як стабілізуючі добавки використовуються борна кислота, біхромат калію, силікат натрію.

### 6.3. Конструкції електролізерів

У промисловій практиці використовується велике число різних конструкцій електролізерів, призначених для одержання гіпохлоритів. Електролізери відрізняються видом включення електродів (монополярні і біполярні), виконанням і розміщенням електродів і за іншими конструктивними ознаками. Коаксі-

альне розташування електродів використовується як у монополярних електролізерах, так і у біполярних. Однак при створенні електролізних установок великої одиничної потужності перевага віддається плоскопаралельному розміщенню електродів. У таких електролізерах електроліт проходить по синусоїдальному шляху через ряд біполярних осередків.

Електролізери з біполярним включенням електродів більш компактні і дозволяють заощаджувати виробничі площі. При їхньому виготовленні потрібна менша витрата конструкційних матеріалів. У процесі експлуатації вони відрізняються більшою простотою обслуговування, тому що мають незначну кількість точок контролю і регулювання.

Конструкції електролізерів для одержання гіпохлориту натрію можуть бути виконані з вертикальним розташуванням електродів чи їх з розміщенням під невеликим кутом до вертикалі. Застосовуються також конструкції з горизонтальними електродами (суцільними, перфорованими чи сітчастими).

Розглянемо конструкції деяких типів електролізерів більш докладно. На рис. 6.2 представлена конструкція біполярного електролізера для одержання гіпохлориту.

Електролізер включає прямокутні біполярні електроди 1, що закріплені в похилих пазах 2 у двох вертикальних стійках 3 з діелектричного матеріалу. Верхній і нижній електроди стикаються зі скошеними блоками 12, у яких розміщені рухлива шайба 10 і струмовідвідна штанга 9. Електролізер вкладений у корпус 13, виконаний із пластмаси. На корпус нагвинчені фланці 8. Металевий кожух 11, що складається з двох половин, скріплених болтами 14, розміщений зовні корпусу, пластмасові кришка 7 і дно 15 скріплюються болтами 17 із фланцями 8. Електролізер оснащений штуцерами 4 і 16 для введення живильного розчину хлориду натрію й виведення розчину гіпохлориту. Електроліт надходить у нижню частину електролізера і проходить усередині нього знизу

нагору. До крайніх електродів через струмовідвідні штанги підводиться електричний струм. Зі штуцера у верхній частині електролізу виводять розчин гіпохлориту натрію.

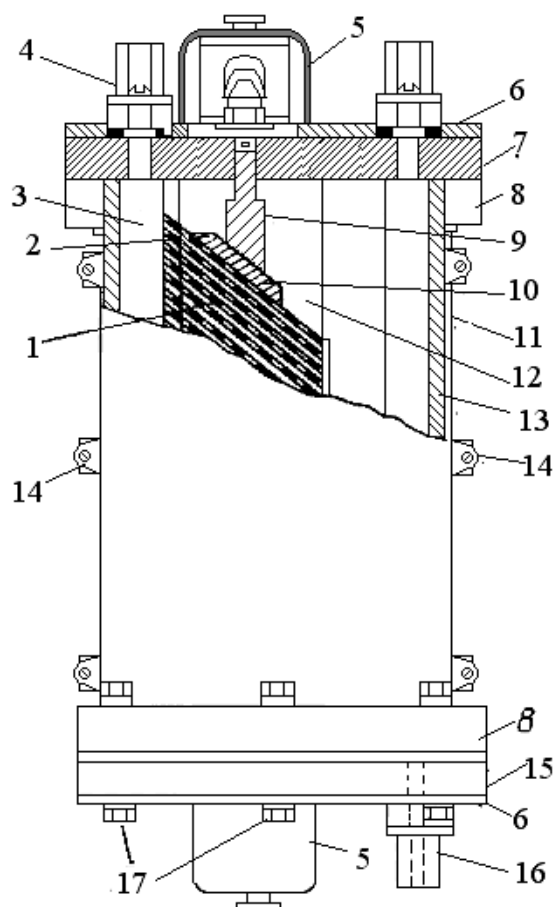


Рис. 6.2. Біполярний електролізер для одержання гіпохлориту натрію: 1 — електроди; 2 — пази; 3 — стійки; 4 — штуцер для відводу розчину гіпохлориту; 5 — коробки; 6 — стяжні пластини; 7 — кришка; 8 — фланці; 9 — струмовідводна штанга; 10 — рухлива шайба; 11 — кожух; 12 — скошені блоки; 13 — корпус; 14, 17 — болти; 15 — днище; 16 — штуцери для введення живильного розчину

На рис. 6.3 наведена схема електролізера «Сінклор» із трьома електролітичними осередками. Електролізер включає корпус, виконаний із пластмаси і розрахований на експлуатацію під надлишковим тиском 0,03—0,15 МПа.

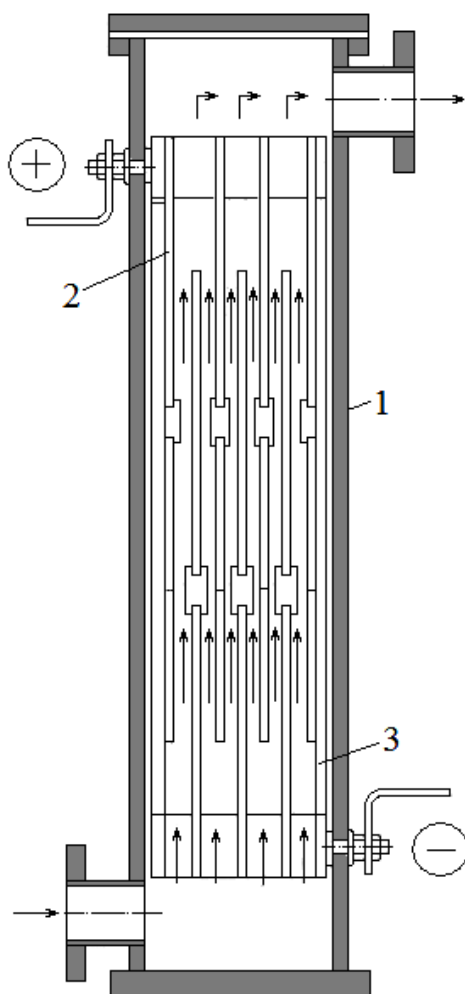


Рис. 6.3. Електролізер «Сінклор» із трьома електролітичними комірками: 1 — корпус; 2 — аноди; 3 — катоди

Електролізери «Сінклор» фірми «Де Нора» (Італія) мають біполярні електроди, які з анодної сторони покриті активною масою на основі діоксиду рутенію.

При електролізі морської води вміст гіпохлориту в готовому продукті не перевищує  $3 \text{ кг/м}^3$ . Застосування більш концентрованого живильного розчину дозволяє збільшити вміст гіпохлориту до  $5\text{—}6 \text{ кг/м}^3$ . Електролізер «Сінклор» на навантаженням  $0,4 \text{ кА}$ , містить 6 комірок, дозволяє одержати  $2,7 \text{ кг/год.}$  активного хлору.

При вмісті гіпохлориту натрію  $2,5\text{—}4,5 \text{ кг/м}^3$  і температурі  $15\text{—}40 \text{ }^\circ\text{C}$  напруга на електролізері складає  $32 \text{ В}$ , вихід за струмом

85—90 %, питома витрата хлориду натрію 8—9 кг/кг гіпохлориту натрію. Якщо для електролізу використовувати неочищений розчин хлориду натрію, то через 14 діб роботи необхідне промивання катодів електролізера 10 %-вою хлороводновою кислотою.

При живленні електролізера чорноморською водою рекомендується обмежувати щільність струму  $0,5—0,7 \text{ кА/м}^2$  влітку та не більше  $0,3 \text{ кА/м}^2$  — взимку; вміст гіпохлориту в електроліті не підвищувати більше  $1,0—1,5 \text{ кг/м}^3$ . Для одержання розчину гіпохлориту натрію безпосередньо на місці споживання, наприклад, для знезаражування різних предметів, може використовуватися пристрій, представлений на рис. 6.4. По трубопроводу 1 під тиском подається розсіл чи морська вода. У трубопроводі 3 відбувається процес електролізу і через наконечник з вузьким отвором 4 розприскується отриманий розчин гіпохлориту натрію.

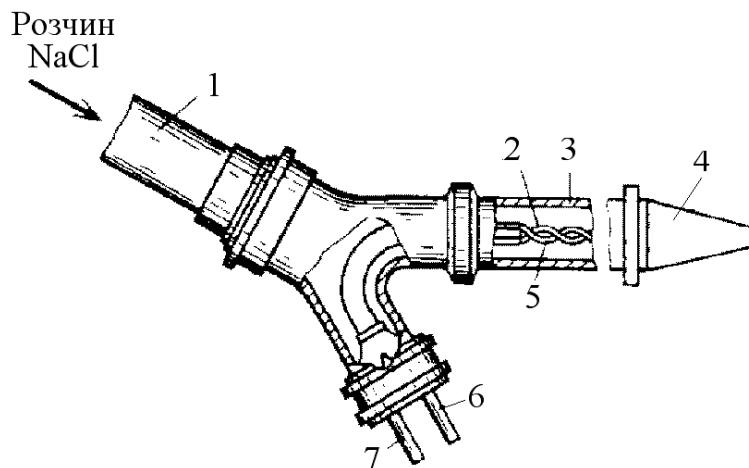


Рис. 6.4. Пристрій для одержання і розпилення розчину гіпохлориту натрію: 1, 3 — трубопроводи; 2, 5 — електроди; 4 — наконечник; 6, 7 — контакти

До електродів 2 і 5, розміщених у трубопроводі 3, через контакти 6 і 7 підводиться електричний струм. Для одержання розчинів гіпохлориту натрію розроблені також електролізери невеликої потужності, що легко можуть бути вбудовані в трубопроводи, по яким транспортуються забруднені стоки або інші води.



Для виробництва гіпохлориту натрію на місці його споживання запропоновані електролізні установки типу С-5 різної потужності, що вказано в табл. 6.3.

Дані електролізери призначені для переробки повареної солі з одержанням розчину гіпохлориту натрію, який застосовується для знезаражування питної і стічної води, дезінфекційної обробки приміщень і посудин.

Таблиця 6.3. Дані про потужність установок з електролізерами типу С-5

| Марка електролізера | Потужність                    |   |
|---------------------|-------------------------------|---|
|                     | за активним хлором,<br>г/год. | за 0,8 % розчином гіпохлориту натрію, дм <sup>3</sup> /год. |
| С-5.30              | 30                            | 4   |
| С-5.120             | 80                            | 10  |
| С-5.400             | 400                           | 50  |
| С-5Т.400Б           | 400                           | 50  |
| ХлорЕП-2000         | 2000                          | 250   |

Технологічна схема таких установок включає насос-дозатор, встановлений на витратній ємності з поплавковою сигналізацією за нижнім рівнем рідини, в яку налитий гіпохлорит натрію. На панелі насосу встановлений регулятор частоти та об'єму дози вприскування.

В Росії рекламуються електролізні установки типу ЕП-10. Вони призначені для виробництва гіпохлориту натрію з повареної солі «Екстра» ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97), яка застосовується для очистки та знезараження води зі вмістом хлоридів не менше 20 мг/дм<sup>3</sup> та загальною жорсткістю не більше 7 мг-екв/дм<sup>3</sup>, санітарної обробки водопровідних мереж, свердловин, трубопроводів, плавальних басейнів, харчових і медичних закладів і ін. В склад таких установок входять: електролізний блок, блок живлення, автоматичний регулятор жорсткості води, ємність для со-

льового розчину, системи управління, захисту і автоматики. Технічні характеристики та показники електролізних установок типу ЕП-10 надані в табл. 6.4. і 6.5 відповідно Для виготовлення установок використовується нержавіюча сталь, поліетилен, ПВХ. Електроди виготовляються з листового титану з активним металооксидним покриттям. Установки оснащені системами захисту і автоматики.

**Таблиця 6.4. Технічні показники роботи електролізних установок типу ЕП-10**

| Показники   | Значення  |
|---|-----------|
| Концентрація вихідної солі, г/дм <sup>3</sup>                       | 15—50     |
| Температура, °С   | до 30     |
| Витрата NaCl для отримання 1 кг активного хлору, кг                 | 3—6       |
| Витрата електроенергії для отримання 1 кг активного хлору, кВт·год. | 4—8       |
| Робочий тиск розчину NaClO на виході з установки, МПа               | 0,05—0,15 |
| Концентрація NaClO, г/дм <sup>3</sup>                               | 3—8       |
| Тиск води, МПа  | 0,5       |
| Електроживлення, В (Гц)   | 220       |

**Таблиця 6.5. Технічні характеристики електролізних установок типу ЕП-10**

| Параметр                             | ЕП-10-П50 | ЕП-10-П100 | ЕП-10-П200 | ЕП-10-П300 |
|--------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| Продуктивність, м <sup>3</sup> /добу | до 20     | до 35      | до 100     | до 250     |
| Номінальна потужність, кВт           | до 0,3    | до 0,5     | до 0,6     | до 1,1     |
| Маса установки, кг                   | 16        | 25         | 30         | 45         |

### **Питання для самоперевірки**

1. Які реакції покладені в основу одержання гіпохлориту натрію електролізним методом?
2. Які граничнодопустимі концентрації металів встановлені для забезпечення стабільності розчинів NaClO, які одержуються ?
3. Які реакції покладені в основу отримання гіпохлориту натрію електролізним методом?
4. Якими перевагами володіють електролізери з біполярним включенням електродів?
5. Пригадайте конструкцію біполярного електролізера для одержання гіпохлориту натрію.
6. Охарактеризуйте пристрій для одержання та розпилення гіпохлориту натрію на місці його застосування.
7. Які електролізери для одержання гіпохлориту натрію виготовляють в Росії?
8. Пригадайте технічні характеристики електролізних установок типу ЕП-10.

## 7. ТЕХНОЛОГІЯ ХЛОРАТІВ НАТРІЮ Й КАЛІЮ

### 7.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Хлорати натрію ( $\text{NaClO}_3$ ) і калію ( $\text{KClO}_3$ ) — солі хлорнуватої кислоти — безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді й деяких органічних розчинниках. Хлорати натрію й калію є сильними окислювачами, особливо при підвищенні температури, пожежо- і вибухонебезпечні. При нагріванні й у присутності каталізаторів вони розкладаються з виділенням кисню.

Хлорат натрію утворює кристали кубічної форми, що плавляться при температурі  $248\text{ }^\circ\text{C}$ . При температурі  $630\text{ }^\circ\text{C}$  хлорат натрію розкладається з вибухом. Він також може вибухати при ударі й терті в присутності сірки, фосфору, органічних речовин. Теплота утворення  $\text{NaClO}_3$   $350\text{ кДж/моль}$ , теплота плавлення —  $22,15\text{ кДж/моль}$ , теплота розчинення 1 моль в 800 моль води  $22,5\text{ кДж}$ .

Розчинність хлорату натрію у воді при різних температурах наведена в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Залежність розчинності хлорату натрію в воді від температури

|                               |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Температура, $^\circ\text{C}$ | -15  | 0    | 10   | 60   | 80   | 100  |
| Розчинність, $\text{кг/м}^3$  | 580  | 612  | 667  | 920  | 1019 | 1217 |
| Розчинність, % мас.           | 41,9 | 44,1 | 47,4 | 60,8 | 65,4 | 73,8 |

З даних видно, що розчинність збільшується з підвищенням температури. На розчинність  $\text{NaClO}_3$  у воді впливає присутність хлориду натрію, при цьому зі збільшенням концентрації хлориду натрію розчинність хлорату натрію знижується.

Хлорат натрію випускається у твердому і розчинному вигляді. Твердий хлорат натрію, що містить 99,0—99,5 %  $\text{NaClO}_3$  упаковують у мішки з поліетилену або полівінілхлориду й поміщають у сталеві барабани або в мішки із хлоринової тканини. Рідкий хлорат натрію перевозять у сталевих цистернах у вигляді пульпи кристалів  $\text{NaClO}_3$  у його насиченому стані. Вимоги до техніки безпеки при транспортуванні й зберіганні хлорату натрію у вигляді пульпи менш тверді.

Хлорат калію (бертолетова сіль) утворює моноклінічні пластинчасті кристали з температурою плавлення  $356\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура розкладання  $\text{KClO}_3$  становить  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , причому присутність  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і деяких інших сполук знижує температуру розкладання до  $150\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$ . При ударі, терті в суміші із сіркою, фосфором, органічними речовинами й при нагріванні вище  $550\text{ }^\circ\text{C}$  хлорат калію вибухає. Суміші хлорату калію із солями амонію, амінами й гідразинами піддаються самозайманню. Теплота утворення  $\text{KClO}_3$   $332,2\text{ кДж/моль}$ , теплота розчинення 1 моль в 800 моль води —  $42,98\text{ кДж}$ .

Аналогічно розчинності хлорату натрію розчинність  $\text{KClO}_3$  зменшується в присутності хлориду калію й збільшується з підвищенням температури (табл. 7.2).

Таблиця 7.2. Залежність розчинності хлорату калію в воді від температури

| Температура, $^\circ\text{C}$ | 0    | 20   | 50    | 100   |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|
| Розчинність, $\text{кг/м}^3$  | 32,8 | 72,7 | 170,4 | 462,5 |
| Розчинність, % мас.           | 3,21 | 6,96 | 15,6  | 35,9  |

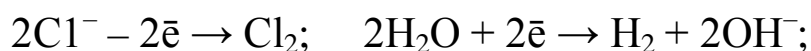
Хлорат калію зволожений випускається у твердому вигляді з масовою часткою  $\text{KClO}_3$  не менше 99,8 у % на суху речовину, при вмісті води до 7 %. Дозволяється вміст нерозчинних у воді речовин, хлоридів у перерахуванні на  $\text{CaCl}_2$ , сульфатів у перерахуванні на  $\text{CaSO}_4$ , не більше 0,03 %, броматів у перерахуванні на  $\text{KBrO}_3$  не більше 0,008 %, луку в перерахуванні на  $\text{CaO}$  не більше

0,015 % та органічних речовин не більше 0,005 %. Упаковують його в мішки поліпропіленові з поліетиленовими вкладишами вагою 25 кг  $\pm$  1 % та перевозять усіма видами транспорту. Застосовують хлорат калію зволожений в сірниковій промисловості, у виробництві вибухових та піротехнічних речовин, в фармацевтичній промисловості, для травлення металів, одержання кисню, в деревообробній та хімічній промисловості. Хлорат натрію використовується для одержання діоксиду хлору, який застосовують для відбілювання целюлози, тканин і знезаражування вод, одержання перхлоратів і хлоратів інших металів, а також як дефоліант і у виробництві гербіцидів.

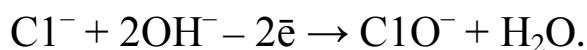
У промисловості хлорат калію й натрію одержують електрохімічним окислюванням хлорид-іонів у водних розчинах хлоридів металів або шляхом хлорування розчинів гідроксидів. Однак електрохімічні методи є більш економічними.

## 7.2. Теоретичні основи процесу

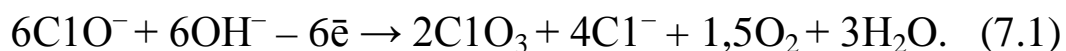
Одержання хлорату відбувається через стадію утворення гіпохлориту:



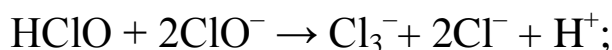
Можливо також утворення гіпохлориту натрію за електрохімічним механізмом:



Електрохімічний механізм окислювання іонів гіпохлориту можна описати наступним рівнянням:



Утворення іонів хлорату за хімічним механізмом відбувається в результаті протікання реакцій:



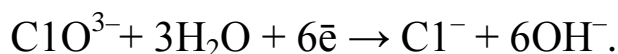
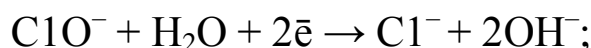
З метою скорочення кількості кисню, що утворюється, при реалізації процесу прагнуть знижувати значення рН розчину електроліту.

Підтримка слабокислого середовища в розчині електроліту сприяє утворенню малодисоційованої хлорноватистої кислоти:

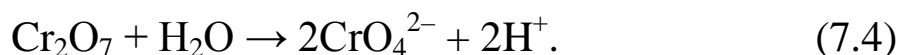


й зниженню швидкості реакції.

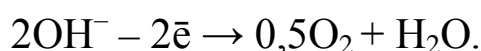
Поряд з основними процесами, що призводять до утворення хлорату, мають місце побічні реакції, що знижують вихід за струмом. На катоді може відбуватися відновлення гіпохлориту й хлорату з утворенням хлориду й підлуженням електроліту:



Для придушення побічних катодних процесів у розчин електроліту вводять солі хрому, кальцію, ванадію, молібдену й ін., що утворюють на катоді бар'єрний шар, що ускладнює надходження іонів  $\text{ClO}^-$  і  $\text{Cl}_3^-$  до поверхні катода. Додавання дихромату, крім зниження швидкості побічних процесів на катоді, дозволяє також підтримувати необхідну величину рН електроліту внаслідок протікання наступного процесу:



На аноді особливо при збільшенні рН розчину електроліту можливе протікання процесу окислювання іонів гідроксиду з утворенням кисню:



Зниження рН електроліту призводить до зменшення розчинності хлору, що виділяється у електроліті й сприяє його віднесенню електролізними газами.

Залежність втрат виходу за струмом від рН електроліту, знята в електролізері із платиновими анодами при 40 °С, електродній щільності струму 1,6 кА/м<sup>3</sup>, представлена на рис. 7.1.

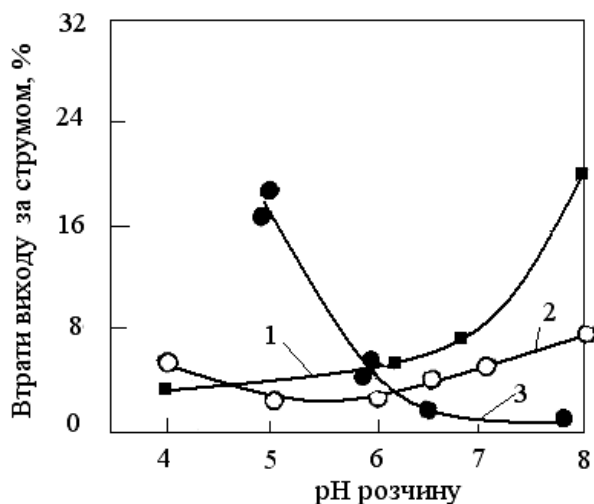


Рис. 7.1. Залежність втрат виходу за струмом хлорату натрію від рН розчину електроліту: 1 — через анодне виділення кисню; 2 — через катодне відновлення; 3 — через віднесення газоподібного хлору

На рис. 7.2 та 7.3 наведена залежність виходу за струмом від рН електроліту, отриману на графітових анодах при температурі 40 °С, анодній щільності струму 0,87 кА/м<sup>2</sup> і об'ємній щільності струму 8,3 кА/м<sup>3</sup>.

Проведення електролізу з анодами із платинованого титану, PbO<sub>2</sub> або з окисно-рутенієвими титановими анодами (ОРТА) дозволяє підвищити ступінь перетворення хлориду в хлорат, тому що в цьому випадку величина граничної концентрації хлориду нижче.

Підвищення температури знижує напругу електролізу й збільшує швидкість утворення хлорату за хімічним механізмом. Разом із цим її збільшення призводить до зниження стійкості матеріалу анода. На практиці при роботі із графітовими анодами температуру електролізу підтримують не вище 40 °С. При використанні анодів з PbO<sub>3</sub> або окисно-рутенієвих анодів температура може підтримуватися близько 60 °С.



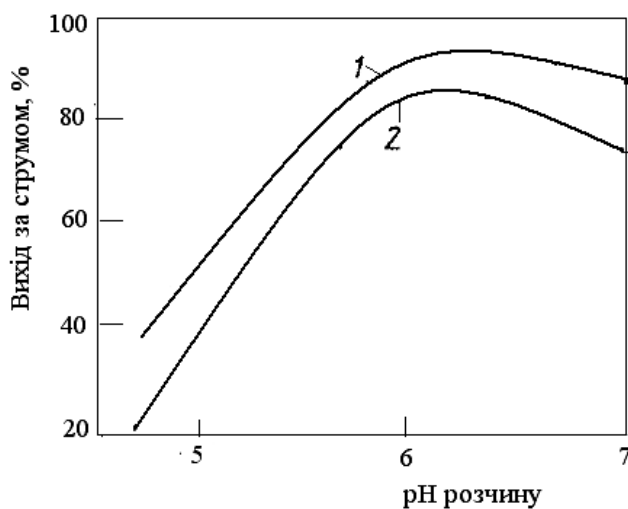


Рис. 7.2. Залежність виходу за струмом при електролізі із графітовими анодами від рН електроліту: 1 — загальне окислювання на аноді; 2 — вихід за струмом хлорату натрію

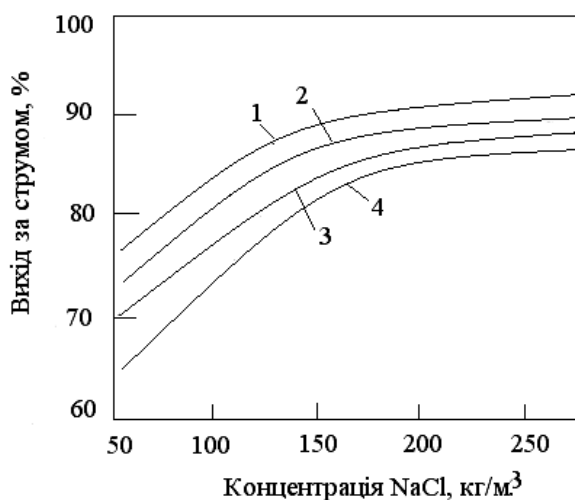


Рис. 7.3. Залежність виходу за струмом при електролізі із графітовими анодами від концентрації хлориду натрію в електроліті при температурі, °С: 1 — 26,7; 2 — 48,7; 3 — 52,0; 4 — 65,8

У промислових електролізерах як анодні матеріали широко використовувалися платина, магнетит і графіт. У наш час ці матеріали замінюються анодами на титановій основі з активним шаром із платини або ОРТА. Використання ОРТА забезпечує високий вихід за струмом хлорату (92—94 % при досягненні залишкової концентрації NaCl 45—60 кг/м<sup>3</sup>), однак підвищене

значення потенціалу анода в хлоратному електролізері (у порівнянні з анодним потенціалом у хлорних електролізерах) знижує корисне використання закладки рутенію в ОРТА.

У зв'язку з цим більш перспективним є застосування анодів з активним покриттям на основі платини, які дозволяють підвищити температуру електролізу без погіршення його показників.

Як катодні матеріали для хлоратних електролізерів використовують вуглецеву сталь, або сталі, що містять хром. В останньому випадку відпадає необхідність у додаванні солей хрому в електроліт. В електролізерах з біполярним включенням електродів використовують графіт і титан.

Витрата електричної енергії в процесі електролізу з одержанням хлоратів визначається напругою на електролізері й виходом хлорату металу за струмом:

$$W = A \cdot U / V_c,$$

де  $W$  — питома витрата електроенергії постійного струму, кВт·год. на 1 т  $\text{NaClO}_3$  або  $\text{KClO}_3$  (у перерахунку на 100 %-вий продукт);  $U$  — напруга на осередку, В;  $V_c$  — вихід за струмом, частки одиниці;  $A$  — коефіцієнт.

При визначенні витрати електроенергії в процесі електролізу з одержанням хлорату коефіцієнт  $A$  дорівнює 1510 кА·год./т, а при одержанні  $\text{KClO}_3$  — 1313 кА·год./т.

### 7.3. Технологічні схеми виробництва

Технологічна схема виробництва хлорату натрію включає стадію електролізу розчину хлориду натрію, стадії одержання кристалічного хлорату натрію, а також стадії підготовки розчину  $\text{NaCl}$ , очищення водню.

У промисловій практиці використовуються два різновиди технологічних схем: періодична й безперервна.

### **7.3.1. Періодична схема одержання $\text{NaClO}_3$**

При організації процесу електролізу водного розчину хлориду натрію за періодичним принципом в першу чергу відбувається утворення гіпохлориту, а потім хлорату натрію. Вміст гіпохлориту в електроліті збільшується до досягнення стаціонарної концентрації, що визначається співвідношенням швидкостей утворення  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$ . У результаті концентрація хлориду натрію постійно зменшується, а хлорату натрію збільшується. Зміна складу електроліту впливає на вихід за струмом, що зменшується із часом особливо інтенсивно при вмісті  $\text{NaCl}$  в електроліті менше 100—120 кг/м<sup>3</sup>. Крім цього, зниження концентрації  $\text{NaCl}$  приводить до прискореного зношування анодів.

Забезпечення максимального виходу за струмом досягається підтримкою оптимального температурного режиму й необхідного значення рН розчину електроліту. Тривалість електролізу залежить від анодних матеріалів, які використовуються. При одержанні  $\text{NaClO}_3$  в електролізерах із графітовими анодами процес припиняють при концентрації  $\text{NaCl}$  менше 100—120 кг/м<sup>3</sup>.

По закінченні електролізу хлорид-хлоратний розчин зливають із електролізерів і направляють після очищення від активного хлору на випарку. При випарюванні відбувається часткова кристалізація  $\text{NaClO}_3$ . Упарений розчин надходить у кристалізатори, у яких при охолодженні виділяються кристали хлорату натрію.

### **7.3.2. Безперервна схема одержання $\text{NaClO}_3$ з випаркою**

У промисловій практиці майже завжди використовують безперервні схеми одержання хлорату натрію. Основний принцип, що використовується при розробці даних схем, полягає в організації роботи електролізерів за каскадною схемою, що дозволяє виключити зменшення концентрації  $\text{NaCl}$  в електроліті й забезпечити високий вихід за струмом.

Каскадна схема звичайно містить 4—6 електролізерів, включених послідовно по ходу електролізу, при цьому в кожному електролізері встановлюються стаціонарні концентрації хлориду й хлорату натрію й відповідні до цих концентрацій значення виходу за струмом. Для забезпечення необхідного значення рН розчину електроліту в електролізери подають хлороводневу кислоту. На рис. 7.4 представлена технологічна схема одержання хлорату натрію із застосуванням випарки.

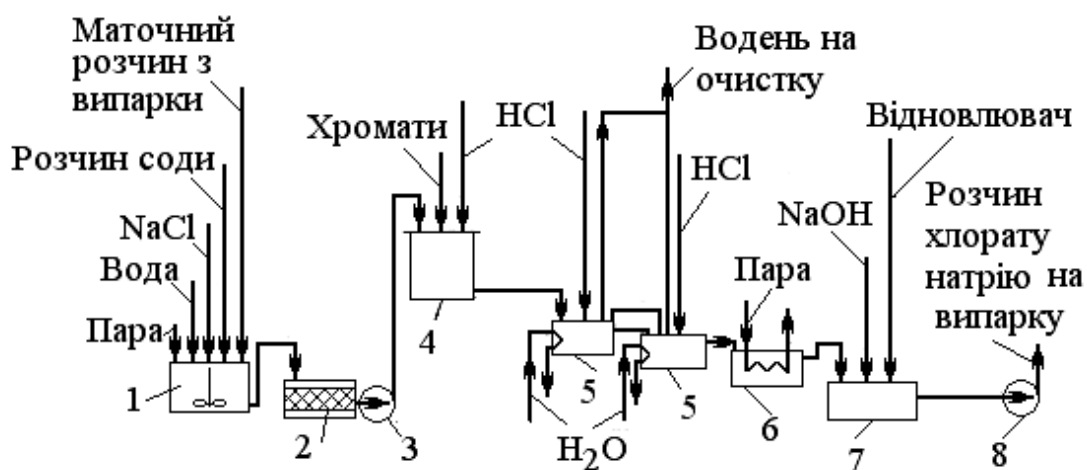


Рис. 7.4. Технологічна схема одержання хлорату натрію із застосуванням випарки (відділення електролізу): 1 — бак для готування й очищення розсолу; 2 — фільтр; 3 — насоси; 4 — напірний бак; 5 — електролізери; 6 — збірник електроліту; 7 — бак для дехлорування електроліту; 8 — другий корпус випарної установки

Як сировина використовується природна сіль, що подається в бак 1, оснащений мішалкою. У цей же бак подають маточний розчин, отриманий після кристалізації хлорату натрію, зворотну сіль зі стадії випарки й реагенти: розчин кальцинованої соди для очищення від домішок кальцію, розчин гідроксиду натрію для видалення домішок магнію й при необхідності розчин хлориду барію для видалення сульфатів. Розсіл з бака 1 направляють на фільтр 2 і насосом 3 перекачують його в напірний бак 4. До очищеного розсолу додають дихромат натрію й хлороводневу кислоту.

З напірного бака 4 розсіл надходить у каскад електролізерів 5. Живильний розсіл має наступний склад, кг/м<sup>3</sup>: NaCl 280, NaClO<sub>3</sub> 40—80, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3—6; рН = 6—7. При русі електроліту через каскад електролізерів концентрація хлориду натрію в ньому зменшується, а хлорату натрію зростає. При цьому в розчині електроліту, що виходить із останнього електролізера, концентрація NaCl становить не менше 100—120 кг/м<sup>3</sup>, а концентрація NaClO<sub>3</sub> 350—375 кг/м<sup>3</sup>, концентрація активного хлору близько 3—4 кг/м<sup>3</sup>. Вихід за струмом хлорату натрію — 80—85 %. З електролізерів хлорид-хлоратний розчин надходить у збірник 6, оснащений підігрівником, де основна кількість гіпохлориту переходить у хлорат. Зі збірника 6 розчин направляють у бак 7, у який для кінцевого видалення активного хлору вводять відновлювачі (форміат натрію, карбамід і ін.) і гідроксид натрію. Дехлорований хлорид-хлоратний розчин перекачують на двохкорпусну випарну установку. Розчин надходить спочатку в другий (нумерація корпусів випарних систем починається, як правило, з корпусу, у який подають свіжу пару, що гріє) корпус 8 випарної системи, що перебуває під вакуумом, у якому концентрація NaClO<sub>3</sub> збільшується приблизно до 500 кг/м<sup>3</sup>, а потім у перший корпус 5. Хлорид натрію в корпусі 8 переходить із розчину у тверду фазу, так звану зворотну сіль. Зворотну сіль відокремлюють від розчину на центрифугах і направляють у бак 1.

На рис. 7.5 надано технологічну схему одержання хлорату натрію із застосуванням випарки (відділення упарювання).

Склад розчину після випарки: KClO<sub>3</sub> 850—950 кг/м<sup>3</sup>, NaCl 80—90 кг/м<sup>3</sup>. Упарений розчин направляють на фільтр 7 і далі подають у вакуум-кристалізатор 9, у якому відбувається охолодження розчину за рахунок випару вологи. Отримані кристали KClO<sub>3</sub> відокремлюють від маточного розчину центрифугуванням або у фільтрах і при необхідності піддають сушінню.

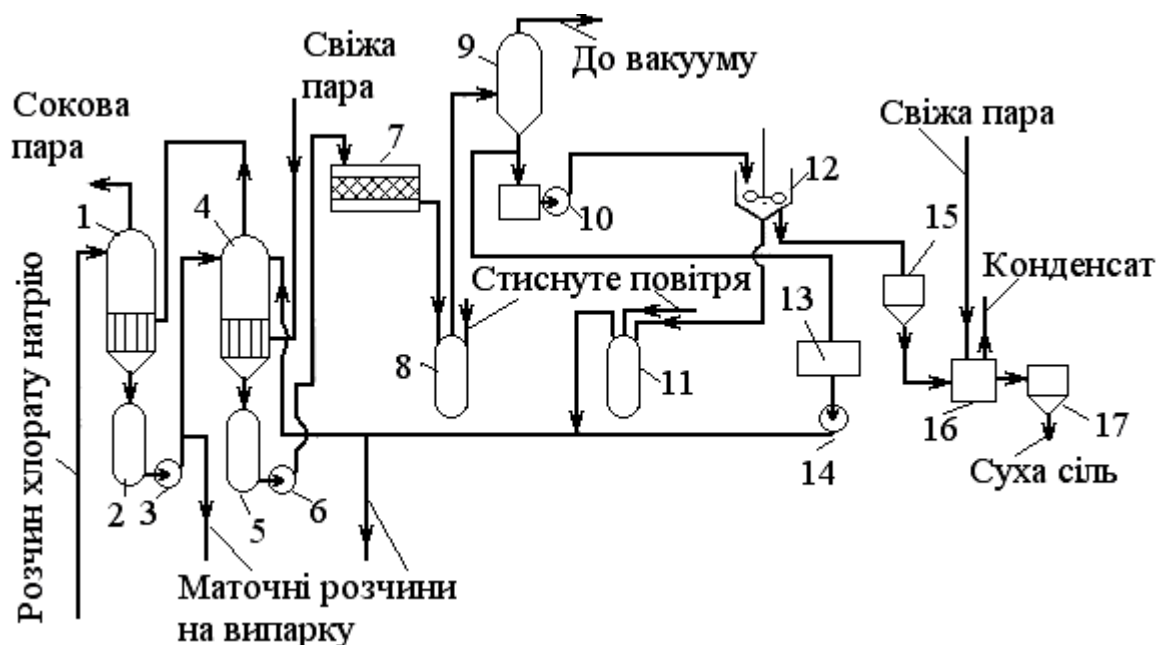


Рис. 7.5. Технологічна схема одержання хлорату натрію із застосуванням випарки (відділення упарювання) 1 — другий корпус випарної установки; 2,5 — фільтри для видалення хлориду натрію; 3,6,10,14 — насоси; 4 — перший корпус випарної установки; 7 — фільтр; 8 — збірник упареного розчину; 9 — вакуум-кристалізатор; 11 — збірник маточного розчину; 12 — мішалка; 13 — ємність; 15,17 — бункер; 16 — сушарка

На рис. 7.6 надано технологічну схему очищення водню, який утворюється в процесі електролізу і містить домішки хлору та кисню.

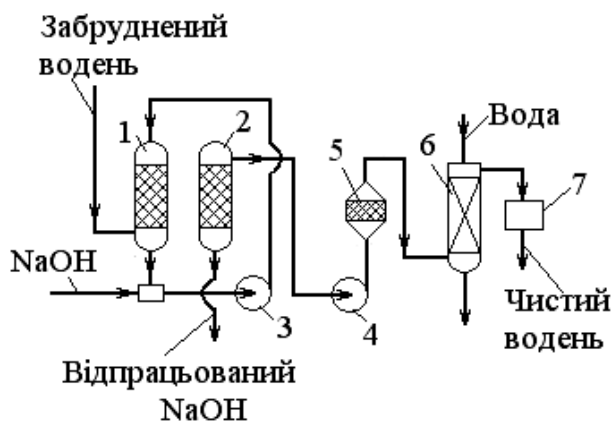


Рис. 7.6. Відділення очищення водню: 1,2 — колони для очищення водню; 3,4 — насоси; 5 — контактний апарат; 6 — холодильник; 7 — компресор

Електролітичний водень очищають від хлору промиванням у насадкових колонах 1 і 2 розчинами гідроксиду й тіосульфату натрію й передають у контактний апарат 5 з каталізатором для очищення від кисню. Очищений водень охолоджують і в холодильнику 6 водою, стискають компресором 7 і направляють споживачеві.

### 7.3.3. Безперервна схема одержання $\text{NaClO}_3$ без випарки

При одержанні хлорату натрію за даною схемою концентровані розчини хлорату натрію одержують безпосередньо з каскаду електролізерів. В табл. 7.3 представлений зразковий склад й рН розчинів при одержанні хлорату натрію без випарки.

Таблиця 7.3. Зразковий склад й рН розчинів при одержанні хлорату натрію без випарки

| Речовина і рН                      | Вихідний розчин, $\text{кг/м}^3$ | Розчин після каскаду електролізерів, $\text{кг/м}^3$ |
|------------------------------------|----------------------------------|--|
| NaCl                               | 200                              | 100—120  |
| $\text{NaClO}_3$                   | 340                              | 500—550  |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 3—8                              | 3—8  |
| Активний хлор                      | —                                | 3—4  |
| рН                                 | 5,6—5,8                          | 5,8—6,2  |

На рис. 7.7 наведена технологічна схема одержання  $\text{NaClO}_3$  без випарки розчину електроліту. Живильний розчин одержують насиченням маточного розчину після кристалізації  $\text{NaClO}_3$  чистою повареною сіллю.

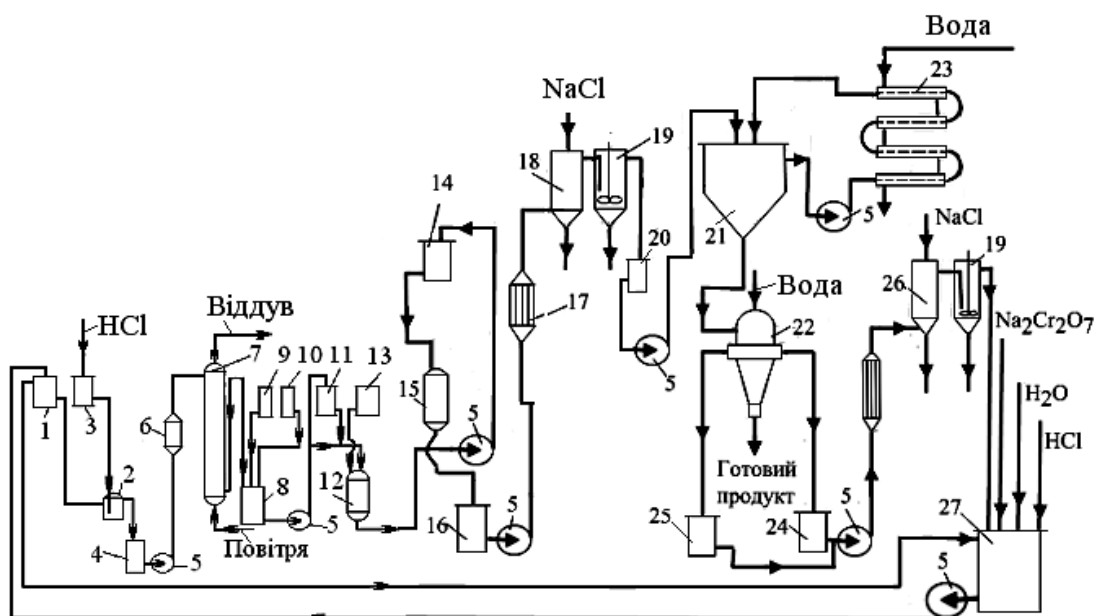


Рис. 7.7. Технологічна схема одержання хлорату натрію без випарки: 1 — напірний бак; 2 — каскад електролізерів; 3 — напірний бак хлороводнової кислоти; 4 — збірник вихідного розчину електроліту; 5 — відцентрові насоси; 6 — підігрівник електроліту; 7 — колони дехлорування; 8 — бак дехлорування й нейтралізації; 9 — мірник формиату натрію; 10 — мірник розчину гідроксиду натрію; 11, 14 — баки; 12 — патронні фільтри; 13 — бак промивної води; 15 — друк-фільтр; 16 — бак очищеного електроліту; 17,18 — сатуратор; 19 — освітлювач; 20 — проміжна ємність; 21 — класифікаційний кристалізатор; 22 — центрифуга; 23 — холодильник; 24 — збірник маточного розчину; 25 — збірник промивних вод; 26 — сатуратор для маточного розчину; 27 — бак для готування вихідного розчину

Склад розчину електроліту ( $\text{кг/м}^3$ ) по електролізерах в 4- і 6-східчастому каскаді у відповідність із експлуатаційними даними може змінюватися в такий спосіб (табл. 7.4 і 7.5):

Таблиця 7.4. Склад розчину електроліту в 4-східчастому каскаді електролізерів

| Ступені            | 1                      | 2   | 3   | 4   |
|--------------------|------------------------|-----|-----|-----|
| Речовина           | Склад, $\text{кг/м}^3$ |     |     |     |
| NaCl               | 172                    | 149 | 126 | 105 |
| NaClO <sub>3</sub> | 380                    | 430 | 480 | 530 |



Таблиця 7.5. Склад розчину електроліту в 6-східчастому каскаді електролізерів

| Ступені            | 1                        | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|--------------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Речовина           | Склад, кг/м <sup>3</sup> |     |     |     |     |     |
| NaCl               | 180                      | 165 | 150 | 135 | 120 | 105 |
| NaClO <sub>3</sub> | 362                      | 295 | 429 | 462 | 499 | 530 |

Показники роботи електролізерів залежать від конкретних умов роботи виробництва. При експлуатації електролізерів із графітовими анодами при щільності струму 0,7—1,0 кА/м<sup>2</sup> і температурі 40 °С середня напруга за весь час роботи анодів становить приблизно 3,8—4,2 В, вихід за струмом NaClO<sub>3</sub> — 80—85 %, питома витрата електроенергії постійного струму — 7200—7900 кВт·год. на тонну товарного NaClO<sub>3</sub>.

Розчин, що виходить із останнього електролізера каскаду, підігривають до 40—50 °С и з метою зниження розчинності NaClO<sub>3</sub> насичують хлоридом натрію до концентрації 140—156 кг/м<sup>3</sup>. Насичений розчин направляють у кристалізатор-класифікатор, де його охолоджують до –3—5 °С циркулюючим маточним розчином з температурою –8—10 °С. Конструкція кристалізатора дозволяє забезпечити необхідний гранулометричний склад кристалів хлорату натрію.

#### 7.3.4. Технологічна схема одержання KClO<sub>3</sub>

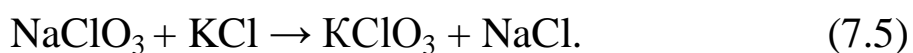
У наш час практично весь хлорат калію одержують електрохімічним методом, при цьому використовується як прямий електроліз водного розчину хлориду калію, так і електроліз водного розчину хлориду натрію з одержанням хлорату натрію й наступним обмінним розкладанням його хлоридом калію.

При одержанні хлорату калію електролізом розчину KCl в електролізери подають розчин, що містить приблизно 250 кг/м<sup>3</sup> KCl, 50 кг/м<sup>3</sup> KClO<sub>3</sub> і 2 кг/м<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, при рН = 5,5.

У процесі електролізу близько 5—10 кг/м<sup>3</sup> КСl переходить у хлорат і гіпохлорит. Розчин, що виходить із електролізерів, направляють у реактори, у яких основна маса КСlO, що утворюється в процесі електролізу, переходить у хлорат. Час перебування розчину в реакторі близько 7 годин. Отриманий хлорид-хлоратний розчин очищають від активного хлору й охолоджують до 15—20 °С шляхом розпилення в колоні, яка продувається повітрям. При охолодженні хлорат калію кристалізується й далі направляється на центрифугування. Отриманий при цьому маточний розчин насичують КСl, очищають від домішок і направляють на електроліз.

Описана вище схема характеризується невисоким ступенем використання вихідної солі й вимагає встановлення громіздкої апаратури.

Більше поширення має спосіб одержання КСlO<sub>3</sub>, у якому використовується обмінне розкладання хлорату натрію й хлориду калію відповідно до реакції:



Хлорат натрію одержують по одній з описаних раніше схем. Перед подачею на обмінне розкладання розчин хлорату натрію очищають від активного хлору й фільтрують. Отриманий у результаті протікання реакції (7.5) хлорид натрію знову направляють на електроліз.

#### 7.4. Конструкції електролізерів

Практично всі конструкції промислових електролізерів для одержання хлоратів виконані без поділу електродних камер діафрагмами. З метою поліпшення перемішування електроліту прагнуть більш ефективно використовувати енергію газів, що виділяються на електродах.

Промислові установки для одержання хлорату натрію забезпечуються декількома типами електролізерів. Практично всі електролізери мають верхній струмовідвід до анодів. Оптимальний температурний режим електролізу забезпечується за рахунок охолодження катодів, або за допомогою змішувиків. На рис. 7.8 показаний електролізер з охолоджуваними катодами.

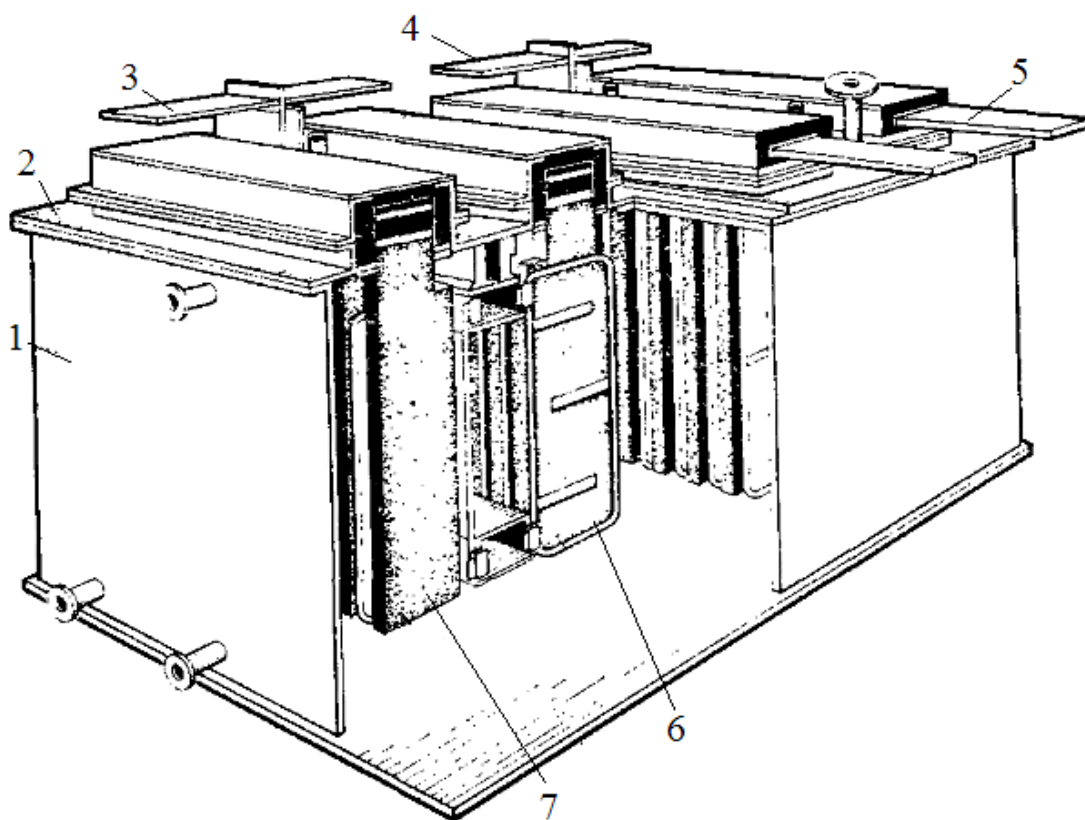


Рис. 7.8. Електролізер для одержання хлорату натрію з охолоджуваними катодами: 1 — корпус; 2 — кришка; 3 — катодна шина; 4 — анодний короб; 5 — анодна шина; 6 — охолоджуваний катод; 7 — анод

Термін служби гумки корпуса не менше чотирьох років; термін служби анодів залежить від положення електролізера в каскаді (при організації процесу за безперервною схемою).

Видно, що електролізери з охолодженням електроліту катодами потребують менше витрати води і мають меншу масу в порожньому вигляді.

При електродній щільності струму  $0,8 \text{ кА/м}^2$  він може змінюватися від 440 до 186 діб. Основні показники електролізерів для одержання  $\text{NaClO}_3$  з графітовими анодами при температурі  $35\text{—}45 \text{ }^\circ\text{C}$  наведені в табл. 7.6.

**Таблиця 7.6. Основні показники роботи електролізерів для одержання  $\text{NaClO}_3$  з графітовими анодами при температурі  $35\text{—}45 \text{ }^\circ\text{C}$  (міжелектродна відстань 10 мм)**

| Показник   | Електролізери з охолодженням електроліту |               |
|--|--|---------------|
|  | катодами                                 | змійовиками   |
| Навантаження, кА   | 20 (25)*                                 | 25 (37)**     |
| Напруга, В   | 4,2                                      | 3,9 (4,2)     |
| Щільність струму, $\text{кА/м}^2$  | 1,0                                      | 0,69 (1,02)   |
| Об'ємна щільність струму, $\text{кА/м}^3$  | 10                                       | 10 (15)       |
| Вихід за струмом $\text{NaClO}_3$ , %  | 83—85                                    | 83—85 (82—84) |
| Витрата води (температура $25\text{—}27 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на охолодження, $\text{м}^3/\text{год.}$ | 7,0 (8,5)                                | 8,5 (12,5)    |
| Маса незаповненого електролізера, кг   | 5500 (6400)                              | 7600 (7600)   |

\* Електролізер оснащений більшою кількістю комірок.

\*\* Число комірок не змінюється.

Пристрій електролізера з холодильниками, розміщеними між електродними елементами, показаний на рис. 7.9. Електролізер може працювати при струмовому навантаженні  $25\text{—}37 \text{ кА}$ , при цьому напруга визначається щільністю струму і якістю виготовлення графітових анодів.

Електролізер включає корпус 1, у якому розміщені аноди 5, катоди 7 і катодно-поляризовані сталеві трубчасті холодильники 6, гумоване днище, кришки, струмовідводи. У конструкції застосований верхній струмовідвід, тому що струмовідвід знизу ненадійний у процесі експлуатації через можливі дефекти в гумі анодно-поляризованого днища, що призводять до інтенсивної корозії.

Використання анодів з титану з активним покриттям із суміші оксидів рутенію й титану (ОРТА), або із платини або платини з іридієм, дозволило значно інтенсифікувати хлоратні електролізери за рахунок підвищення щільності струму (до  $3 \text{ кА/м}^2$ ) при одночасному зниженні питомих витрат електроенергії на процес.

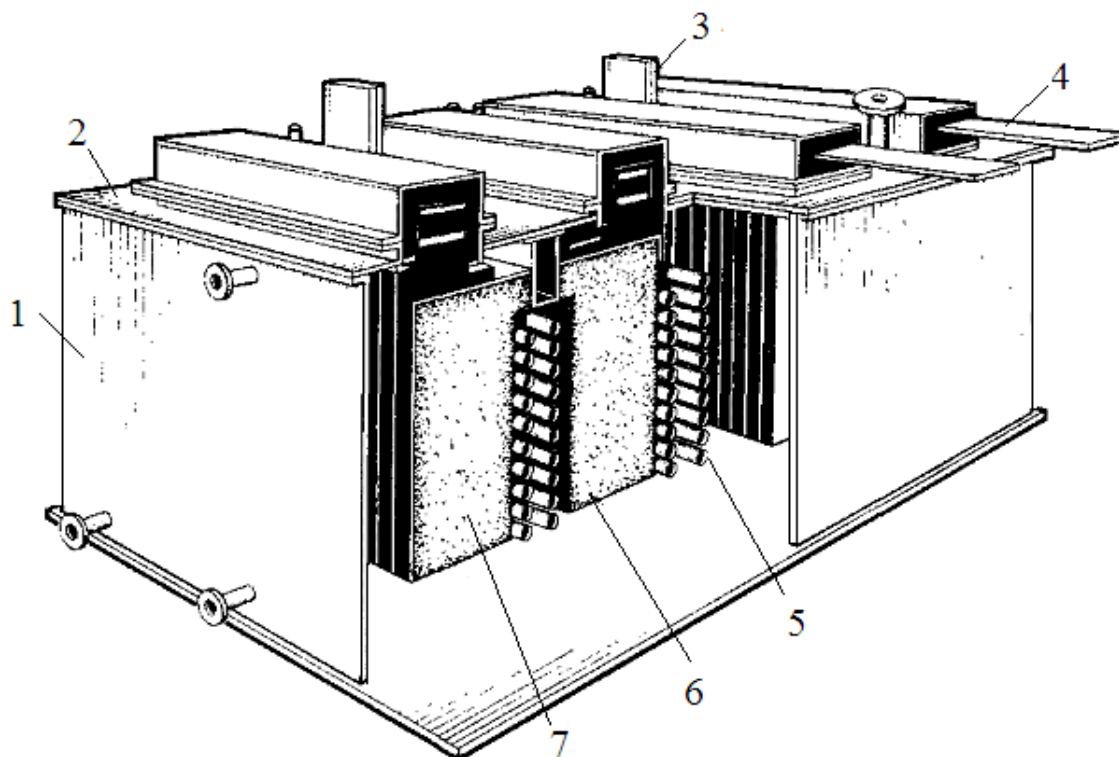


Рис. 7.9. Електролізер для одержання хлорату натрію з холодильниками, розміщеними між електродними елементами: 1 — корпус; 2 — кришка; 3 — катодна шина; 4 — анодна шина; 5 — анод; 6 — холодильник; 7 — катод

Великий досвід промислової експлуатації має монополярний електролізер фірми «Кребс» (NC-12), що містить титанові аноди із платиново-іридієвим покриттям (30% Ir) і сталеві катоди. У даній конструкції використовується природна циркуляція електроліту через електролізер і виносний реактор, у якому здійснюється процес перетворення гіпохлориту в хлорат.

Електролізер NC-12 розрахований на навантаження  $36 \text{ кА}$  (щільність струму  $3 \text{ кА/м}^2$ ). При температурі в електролізері  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  напруга становить  $3,15\text{—}3,45 \text{ В}$ , вихід за струмом —  $93\text{—}95 \%$ ,

витрата платини 400 мг/т хлорату. Електроліт на вході в електролізер містить  $175 \text{ кг/м}^3 \text{ NaCl}$  та  $450 \text{ кг/м}^3 \text{ NaClO}_3$ . На виході з електролізера кількість  $\text{NaCl}$  зменшується до  $125 \text{ кг/м}^3$ , а кількість  $\text{NaClO}_3$  підвищується до  $550 \text{ кг/м}^3$ .

Вітчизняні електролізери біполярного типу для одержання хлоратів (ХТБ-1) розраховані на навантаження 25 і 50 кА. Комірки цих електролізерів утворені біполярними елементами, які з анодної сторони мають покриття із суміші оксидів титану й рутенію. Оптимальний режим електролізера досягається шляхом організації зовнішньої циркуляції електроліту через виносний теплообмінник із введенням соляної кислоти в циркулюючий електроліт. У зовнішньому циркуляційному контурі встановлюється сепаратор для поділу рідкої й газової фаз і реактор для забезпечення переходу гіпохлориту в хлорат. Основні показники електролізерів ХТБ наведені в табл. 7.7.

Таблиця 7.7. Основні показники електролізерів ХТБ

|                                | ХТБ 1-25 | ХТБ 1-50 |
|--------------------------------|----------|----------|
| Навантаження, кА:              |          |          |
| - лінійне                      | 25       | 50       |
| - еквівалентне                 | 150      | 300      |
| Середня напруга на осередку, В | 3,6      | 3,7      |
| Вихід за струмом, %            | 91       | 91       |

### **Питання для самоперевірки**

1. Напишіть формули хлоратів натрію і калію.
2. Для чого призначені хлорати?
3. За якими реакціями відбувається утворення хлорату натрію?
4. Який зв'язок між втратою виходу за струмом і рН розчину електроліту?

5. Який зв'язок між виходом за струмом і рН електроліту, концентрацією хлориду натрію, температурою?
6. Матеріали для виготовлення анодів і катодів.
7. Чому витрати електроенергії при одержанні хлоратів натрію і калію неоднакові?
8. Яким чином забезпечують максимальний вихід за струмом при періодичному способі одержання хлоратів?
9. Накресліть схему включення 4-х електролізерів при безперервному способі одержання хлоратів.
10. Технологічна схема відділення випарки в безперервному процесі одержання хлорату натрію.
11. Що відбувається в процесі очищення водню?
12. Особливості безперервної технологічної схеми одержання хлорату натрію без випарки.
13. Показники роботи електролізерів із графітовими анодами.
14. Особливості технології одержання хлорату калію у порівнянні з хлоратом натрію.
15. Пригадайте основні показники роботи електролізерів для одержання хлорату натрію з графітовими анодами.
16. Які типи електролізерів застосовуються в процесі одержання хлоратів натрію?

## 8. ТЕХНОЛОГІЯ ХЛОРНОЇ КИСЛОТИ ТА ПЕРХЛОРАТУ НАТРІЮ

### 8.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Хлорна кислота — одна з найсильніших неорганічних кислот. Безводна хлорна кислота являє собою безбарвну рухливу рідину, що сильно димить на повітрі. Температура плавлення безводної  $\text{HClO}_4$  —  $102\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння —  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . При зберіганні вона повільно розкладається, однак у присутності речовин, які легко окислюються, може вибухати.

Для підвищення стабільності хлорної кислоти в неї вводять інгібітори, наприклад, трихлороцтову кислоту або тетрахлорид вуглецю.

Хлорна кислота окислює елементарні фосфор і сірку до фосфорної й сульфатної кислоти. Бром, хлор, а також  $\text{HBr}$  і  $\text{HCl}$  не взаємодіють із  $\text{HClO}_4$  навіть при нагріванні. Хлорна кислота і її солі, називані перхлоратами, які є сильними окислювачами.

Перхлорати являють собою кристалічні речовини, більшість із яких легко розчинюється у воді. Перхлорати на відміну від хлорної кислоти мають достатню стійкість, однак є сильними окислювачами й утворюють вибухові суміші з речовинами, які легко окислюються.

Водні розчини хлорної кислоти стійкі, мають гарну електропровідність і використовуються як електроліти. З водою хлорна кислота утворює ряд кристалогідратів із числом молекул води 1; 2; 2,5; 3; 3,5 і 4.

В табл. 8.1 наведена температура плавлення деяких кристалогідратів хлорної кислоти.



**Таблиця 8.1. Температура плавлення кристалогідратів хлорної кислоти**

|                           |  |   |   |
|---------------------------|--|---|---|
| Сполука                   | $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Температура плавлення, °С | 49,9                                     | 20,7                                      | 57,8                                      |

У табл. 8.2 показана зміна питомого електричного опору розчинів хлорної кислоти від концентрації в ній  $\text{HClO}_4$ .

**Таблиця 8.2. Питомий електричний опір водних розчинів хлорної кислоти**

| Температура, °С | Концентрація $\text{HClO}_4$ , % (мас.) |       |       |       |       |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|
|                 | 10                                      | 30    | 50    | 60    | 70    |
| 20              | 31,00                                   | 14,36 | 16,70 | 22,75 | 35,75 |
| 30              | 27,15                                   | 12,62 | 14,52 | 19,61 | 30,84 |
| 40              | 24,28                                   | 11,32 | 12,86 | 17,25 | 27,04 |
| 50              | 22,07                                   | 10,28 | 11,54 | 15,40 | 24,01 |

Видно, що з підвищенням температури питомий опір  $\text{HClO}_4$  знижується. Зі зростанням концентрації  $\text{HClO}_4$  до 30—40 % мас. питомий опір зменшується, а в подальшому зростає.

Чим більше концентрація  $\text{HClO}_4$  у воді, тим менше температура кипіння, як це можна побачити в табл. 8.3.

**Таблиця 8.3. Залежність температури кипіння від концентрації  $\text{HClO}_4$**

|   |       |      |      |      |      |      |
|---|-------|------|------|------|------|------|
| Концентрація $\text{HClO}_4$ , % мас.     | 70,5  | 79,8 | 84,8 | 92,0 | 94,8 | 100  |
| Температура кипіння, °С при тиску 2,4 кПа | 107,0 | 92,0 | 70,0 | 35,0 | 24,8 | 16,0 |

Хлорна кислота з водою утворює азеотропну суміш і відноситься до однієї з самих сильних неорганічних кислот. У хлорній кислоті концентрацією 65—67 % допускається вміст іонів  $\text{SO}_4$  не більше 0,001 % , вміст іонів  $\text{PO}_4^{3-}$  та загального азоту не більш

як 0,0005 %. Також обмежується вміст хлоридів не більше 0,0003 %, вільного хлору не більше 0,001 %. Хлорна кислота використовується для одержання різних перхлоратів, руйнування органічних речовин, як добавка в електроліт у гальванотехніці, застосовується як реагент в аналітичній хімії, при поліруванні металів, як каталізатор у процесах гідролізу й естерифікації.

Деякі властивості солей хлорної кислоти наведені в табл. 8.4.

Перхлорати чутливі до ударів, тертя й інших впливів. Перхлорати лужних і лужноземельних металів (крім  $\text{LiClO}_4$ ) не мають певної температури плавлення, тому що при нагріванні відбувається їхнє часткове розкладання.

Таблиця 8.4. Фізичні властивості солей хлорної кислоти

| Показники                               | $\text{KClO}_4$ | $\text{NaClO}_4$ | $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ | $\text{LiClO}_4$ |
|---|-----------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------|
| Вміст кисню, % мас.                     | 46,1            | 51,2             | 53,5                        | 54,5                      | 60,1             |
| Розчинність у воді при 25 °С, кг/100 кг | 2,062           | 209,60           | 188,70                      | 24,922                    | 59,710           |
| Щільність при 25 °С, кг/м <sup>3</sup>  | 2530            | 2536             | 2651                        | 1952                      | 2428             |
| Температура плавлення, °С               | 525             | 482              | 270                         | —                         | 247              |
| Температура розкладання, °С             | 630             | 482              | 270                         | 270                       | 430              |

Основним методом виробництва хлорної кислоти і її солей у промислових умовах є електрохімічний. Хлорну кислоту одержують електролізом розчинів хлороводневої кислоти або хлору. Перхлорат натрію виробляють шляхом електрохімічного окислювання хлорату натрію у водних розчинах. Інші солі хлорної кислоти одержують нейтралізацією хлорної кислоти гідроксидами або обмінним розкладанням  $\text{NaClO}_4$  з солями інших кислот.

Перхлорати знаходять застосування як окислювачі у виробництві вибухових речовин, сумішей твердих ракетних палив. Для цієї мети найбільшою мірою використовується перхлорат амонію.

Перхлорат магнію  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (ангідрон) є дуже ефективним осушувачем і використовується для очищення газів від вологи.

## 8.2. Теоретичні основи процесу

Процес електрохімічного синтезу хлорної кислоти на аноді описується рівнянням:



На катоді відбувається виділення водню.

У процесі електролізу хлороводневої кислоти на аноді можливе утворення хлору, кисню й хлорної кислоти. Залежно від концентрації іонів хлориду, температури й анодного матеріалу, швидкість утворення цих трьох речовин у значній мірі може змінюватися. Утворення хлорної кислоти спостерігається тільки в розведених розчинах хлороводневої кислоти.

На рис. 8.1 представлені залежності виходу за струмом продуктів електролізу від концентрації хлороводневої кислоти в розчині, що піддається електролізу.

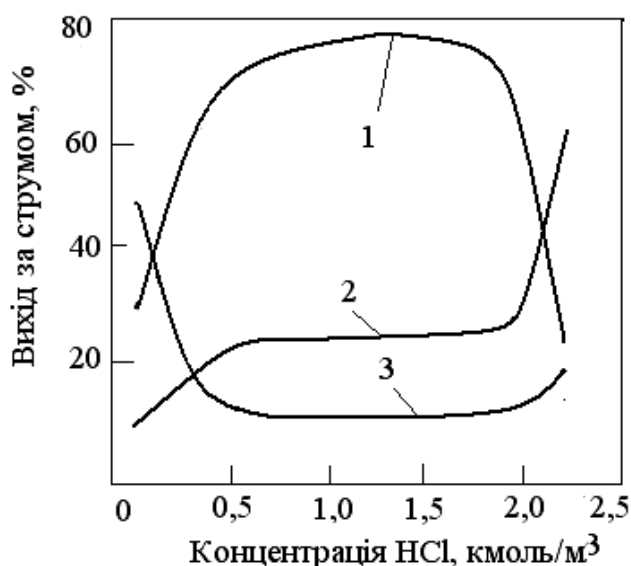


Рис. 8.1. Залежність виходу за струмом продуктів електролізу: 1 —  $\text{HClO}_4$ ; 2 —  $\text{Cl}_2$ ; 3 —  $\text{O}_2$  від концентрації хлороводневої кислоти в 4 н. розчині хлорної кислоти при температурі мінус  $20^\circ\text{C}$

Найбільш високі виходи за струмом мають місце при концентрації хлороводневої кислоти  $0,8\text{—}2,0$  кмоль/м³. Окислювання

НСl відбувається через ряд проміжних стадій з утворенням кисневих сполук хлору. На рис. 8.2 наведена залежність щільності струму, що витрачається на утворення  $\text{ClO}_4^-$  і  $\text{Cl}_2$ , а також загальної щільності струму від концентрації НСl в електроліті при проведенні електролізу при температурі  $-20^\circ\text{C}$ .

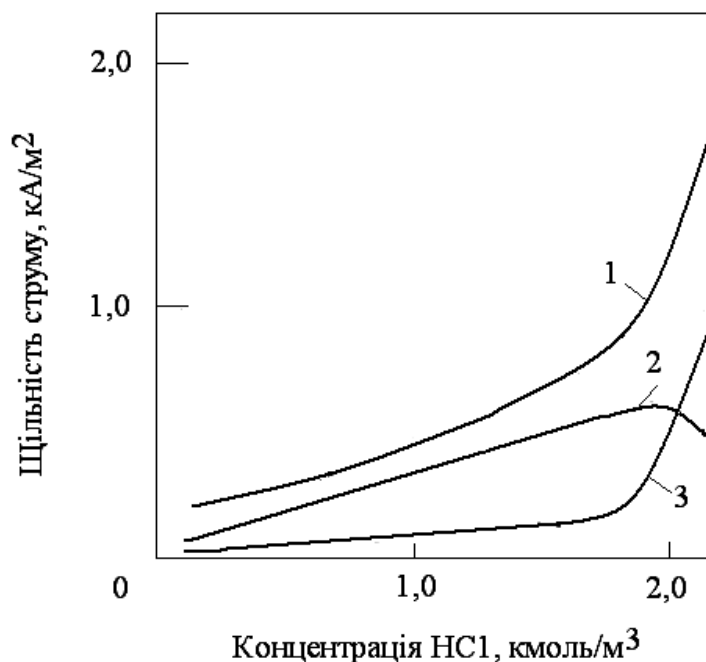


Рис. 8.2. Залежність щільності струму, що витрачається на утворення  $\text{ClO}_4^-$  і  $\text{Cl}_2$ , а також загальної щільності струму від концентрації НСl в 4 н. розчині  $\text{HClO}_4$  при температурі мінус  $20^\circ\text{C}$ : 1 — загальний струм; 2 — струм на утворення  $\text{ClO}_4^-$ ; 3 — струм на виділення  $\text{Cl}_2$

Підвищення температури призводить до збільшення виділення хлору при більш низьких концентраціях НСl в електроліті. Електрохімічний синтез хлорної кислоти протікає при анодному потенціалі вище 2,5 В. Як анодний матеріал необхідно використовувати метали з високою перенапругою виділення кисню. З огляду на високу корозійну активність  $\text{HClO}_4$ , найбільш підходящим анодним матеріалом є платина або титан із платиновим покриттям.

У процесі електросинтезу  $\text{HClO}_4$  анод може бути поляризований до високого позитивного потенціалу при щільності струму до  $2,5 \text{ кА/м}^2$ .

Хлорна кислота може бути отримана також шляхом окислювання на аноді хлору, розчиненого в електроліті. Останнім у цьому випадку є 4—6 н. розчин хлорної кислоти.

Окислювання іонів хлориду до хлорної кислоти теж протікає при анодному потенціалі 2,8—3,0 В на аноді із платини або платинованому титані:

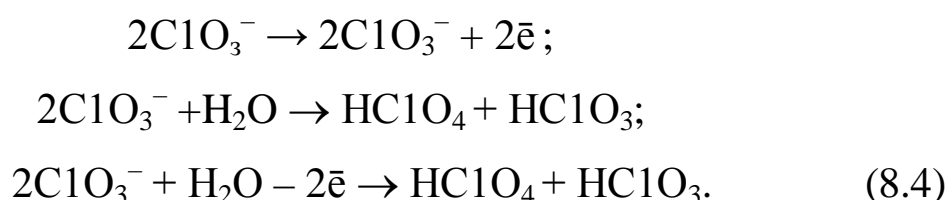


Багато солей хлорної кислоти можуть бути отримані окислюванням водних розчинів хлоратів або хлоридів відповідних металів. Однак найбільше застосування даний спосіб одержав у виробництві перхлорату натрію.

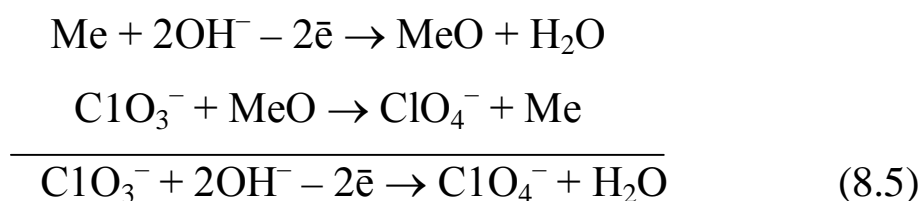
Процес електрохімічного окислювання на аноді хлорату натрію до перхлорату можна виразити рівнянням:



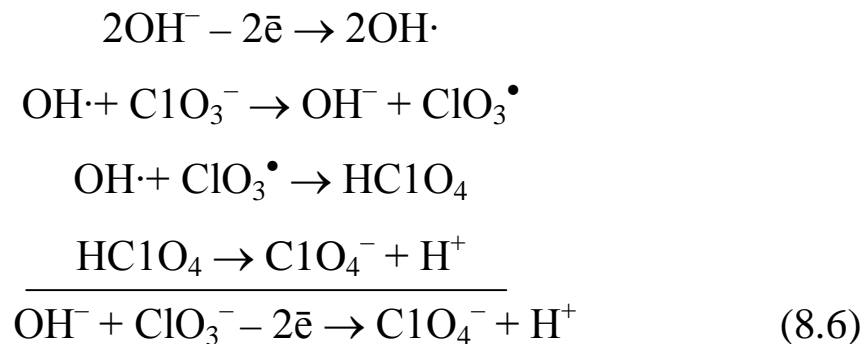
Найбільш ймовірним механізмом реакції є механізм, що включає розряд на аноді хлорат-іонів з утворенням радикалів  $\text{ClO}_2^-$ , які взаємодіючи з водою, утворюють іони  $\text{ClO}_4^-$ :



Описаний механізм підтверджується результатами дослідження процесу окислювання іонів  $\text{ClO}_3^-$ . Проте не існує єдиного погляду на механізм утворення перхлоратів. Можливо, що окислювання хлорат-іонів здійснюється за участю кисню, що утворюється в результаті розряду гідроксид-іонів на аноді:



Можливо утворення перхлорату шляхом одночасного розряду іонів  $\text{ClO}_3^-$  і  $\text{OH}^-$ :



Показники одержання перхлорату натрію шляхом електросинтезу визначаються матеріалом електродів, анодною щільністю струму, складом розчину електроліту й температурою.

Електрохімічне окислювання хлорату до перхлорату реалізується при високому анодному потенціалі. На аноді із графіту утворення перхлоратів практично не спостерігається. Магнетитові аноди дозволяють одержати перхлорат натрію, але вихід за струмом в цьому випадку невисокий. Найбільш підходящим анодним матеріалом для одержання  $\text{NaClO}_4$  є гладка платина.

Для зниження витрати платини на практиці використовують платино-титанові або платино-танталові аноди, які включають відповідну основу, плаковану тонкою платиновою фольгою.

Через дорожнечу платини окислювання хлоратів до перхлоратів проводять на анодах з діоксиду свинцю, що електролітично осаджується на графітову або титанову основу. При застосуванні анодів з  $\text{PbO}_2$  вихід за струмом перхлорату натрію більше низький, чим при використанні платинових.

Однак через більше низьку напругу питомі витрати електроенергії не перевищують відповідних витрат на електросинтез  $\text{NaClO}_4$  із платиновими анодами. На електродах з діоксиду свинцю процес ведуть при напрузі 4,5—5,0 В та щільності струму 2—2,5  $\text{кА/м}^2$ . При роботі із платиновими анодами щільність струму становить 4—5  $\text{кА/м}^2$ .

Як матеріал катода застосовується вуглецева сталь при роботі із платиновими анодами, й нержавіюча сталь при використанні анодів з діоксиду свинцю.

На електросинтез  $\text{NaClO}_4$  істотно впливає температура електролізу. При її підвищенні відбувається деяке зменшення виходу за струмом  $\text{NaClO}_4$  і збільшення швидкості зношування анодного матеріалу, але зростає електропровідність електроліту й знижується напруга. На практиці температуру електролізу підтримують у межах 40—60 °С.

Забезпеченню високого виходу за струмом перхлорату натрію сприяє висока концентрація хлорату натрію в електроліті. У міру її зниження вихід за струмом зменшується, причому особливо сильно після досягнення деякої граничної концентрації хлорату натрію (рис. 8.3).

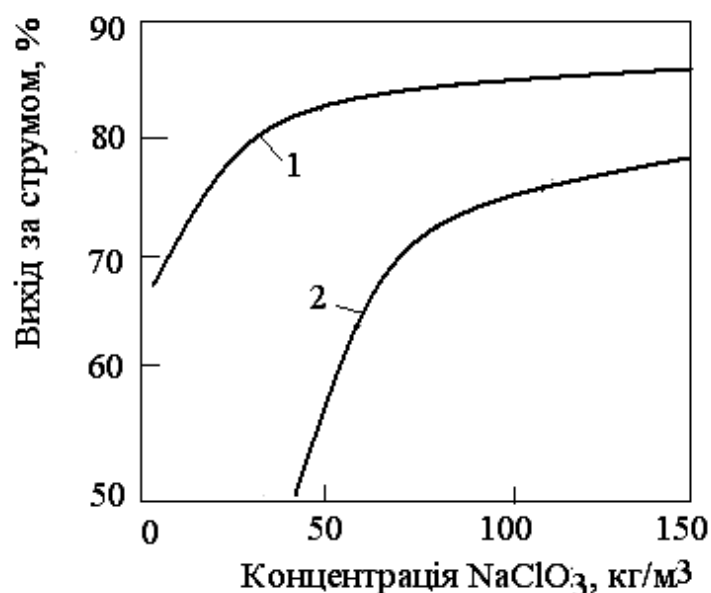


Рис. 8.3. Залежність виходу за струмом перхлорату натрію від залишкової концентрації в електроліті хлорату натрію: 1 — платиновий анод; 2 — анод з діоксиду свинцю (під час відсутності добавок фторидів)

### 8.3. Технологічна схема виробництва хлорної кислоти

Технологічна схема виробництва хлорної кислоти включає наступні стадії: готування електроліту, електроліз, вакуумну дистиляція й одержання безводної кислоти.

Вміст домішок у хлорній кислоті залежить від чистоти вихідної хлороводневої кислоти, а також від типу конструкційних матеріалів електролізерів, трубопроводів і допоміжної апаратури. З метою зменшення вмісту іонів хлориду в одержуваній хлорній кислоті звичайно використовують каскад електролізерів, у якому здійснюється більше повне окислювання хлорид-іонів.

При одержанні хлорної кислоти шляхом анодного окислювання хлору вдається забезпечити дуже високу якість  $\text{HClO}_4$ , тому що із хлором в електроліт не вводиться ніяких домішок.

На стадії готування електроліту частину хлорної кислоти зі збірника насосом перекачують у холодильник, у якому за допомогою охолодженого розсолу знижують її температуру до  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Після охолодження хлорну кислоту направляють в абсорбер, у який також подають хлор. В абсорбері здійснюють насичення розчину хлорної кислоти хлором. Розчин, що містить 40 % мас.  $\text{HClO}_4$  і близько  $3\text{ кг/м}^3$  розчиненого хлору, з температурою  $0\text{ }^\circ\text{C}$  виводять із абсорбера й подають на електроліз. З електролізера через проміжний збірник виводять розчин хлорної кислоти, що містить незначну кількість хлору й хлористого водню, і направляють на вакуумну дистиляцію. У процесі дистиляції при тиску 2,66—3,23 кПа відганяються пари води, хлор і хлорид водню. Відігнані пари конденсують у холодильнику й повертають у збірник на стадію готування електроліту.

Отриману хлорну кислоту з температурою близько  $90\text{ }^\circ\text{C}$  направляють у холодильник і далі через вакуумний приймач у вигляді 60—70 %-го розчину подають у збірник готового продукту.



При одержанні безводної хлорної кислоти використовують метод зневоднювання розчину хлорної кислоти олеумом з вакуумним відгоном  $\text{HClO}_4$  в апараті, що обігрівається, із кварцового піску. Для оснащення стадії електролізу може бути використаний електролізер фільтр-пресного типу при навантаженні 5 кА, що включає чотири анодних і п'ять катодних рам, виконаних з вініпласту. Рами відділені один від одного сітчастими діафрагмами з полімерних матеріалів. Катоди електролізера виготовлені зі срібла, а аноди — із платинові фольги. У процесі електролізу при щільності струму  $2,5 \text{ кА/м}^2$  вихід за струмом становить близько 60 %, а напруга на комірці — 4,4 В.

#### 8.4. Технологічна схема виробництва перхлорату натрію

Організація технологічної схеми виробництва перхлорату натрію в значній мірі залежить від того, у якому вигляді повинен бути випущений кінцевий продукт: розчин перхлорату натрію або твердий  $\text{NaClO}_4$ . Принципова схема виробництва розчину  $\text{NaClO}_4$  представлена на рис. 8.4.



Рис. 8.4. Принципова схема виробництва розчину перхлорату натрію: 1 — бак для готування електроліту; 2 — продукційний електролізер; 3 — каскад очисних електролізерів; 4 — відділення очищення від хроматів і важких металів; 5 — апарат для руйнування хлоратів; 6 — збірник очищеного розчину перхлорату натрію

Дана схема включає подвійне очищення розчинів від хлоратів електрохімічним (у каскаді електролізерів) і хімічним способами. При одержанні твердого перхлорату натрію в технологічну схему включається установка для випарювання під вакуумом розчину  $\text{NaClO}_4$ , кристалізації й сушіння перхлорату натрію (рис. 8.5). При роботі за такою схемою відпадає необхідність очищення розчинів від хлоратів і хроматів.

Розчин хлорату натрію готують у баці 1 шляхом розчинення  $\text{NaClO}_4$  у маточному розчині, отриманому після кристалізації перхлорату. Концентрація  $\text{NaClO}_4$  в електроліті  $650\text{—}700\text{ кг/м}^3$ . В електроліт вводять  $\text{NaCrO}_4$  до  $2\text{—}5\text{ кг/м}^3$  або фториди (при використанні анодів з діоксиду свинцю) до  $0,2\text{—}2,0\text{ кг/м}^3$ . Електроліз здійснюють у системі, що включає 4—6 розміщених каскадом електролізерів 2. З каскаду електролізерів 2 виводять розчин з концентрацією  $600\text{—}1000\text{ кг/м}^3\text{ NaClO}_4$ .



Рис. 8.5. Принципова схема виробництва кристалічного перхлорату натрію: 1 — бак для готування електроліту; 2 — каскад електролізерів; 3 — збірник розчину перхлорату натрію; 4 — випарна установка; 5 — фільтр; 6 — кристалізатор; 7 — центрифуга; 8 — сушарка

Залишкова концентрація хлорату натрію після очисних електролізерів становить  $3\text{—}10\text{ кг/м}^2$ , а в установках без очисної стадії —  $40\text{—}100\text{ кг/м}^3$ . Перхлорат калію одержують обмінною реакцією  $\text{KCl}$  з  $\text{NaClO}_4$ .

## 8.5. Конструкція електролізерів для одержання перхлоратів

Для одержання перхлорату натрію запропонована велика кількість різних конструкцій електролізерів. У сучасних електролізерах використовують головним чином платино-титанові аноди, що включають титанову основу, на якій за допомогою контактного зварювання закріплена платинова фольга.

На рис. 8.6., як приклад, наведена схема електролізера Шумахера для одержання перхлорату натрію з анодами із платинової фольги, що має внутрішній водний холодильник. Електролізер Шумахера включає кришку 1, на якій закріплені анодні блоки 2, сталевий кожух 3. Анодні блоки містять аноди 6 із платинової фольги, розміщені між скляними стрижнями 7, і зовнішні мідні струмовідводи (шини) 9.

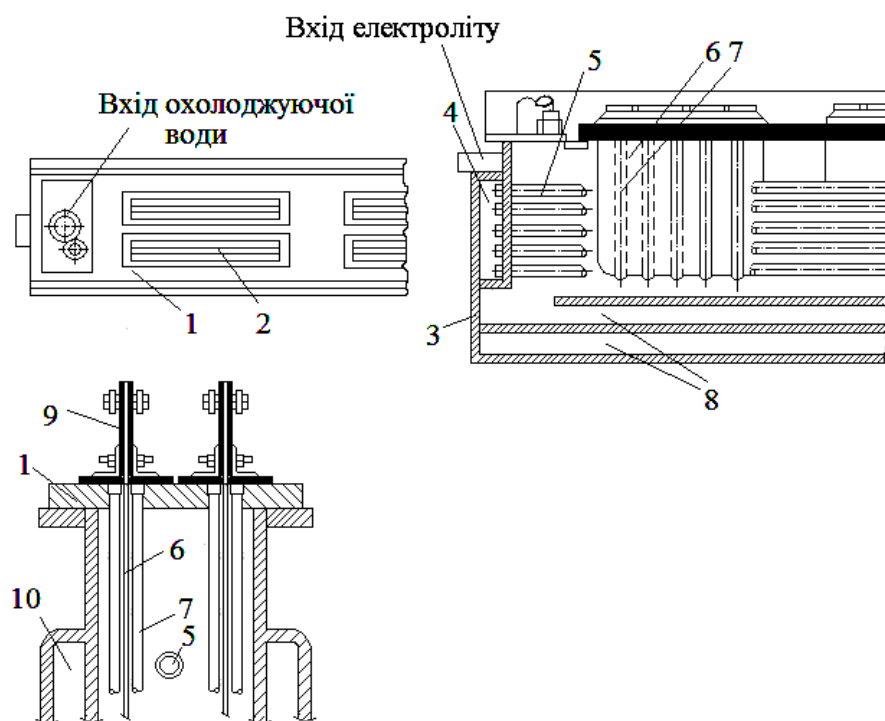


Рис. 8.6. Електролізер Шумахера: 1 — кришка; 2 — анодний блок; 3 — сталевий кожух; 4 — коробка для охолоджуючої води; 5 — трубки; 6 — анод з платинової фольги; 7 — скляні стрижні; 8 — канали для охолоджуючої води; 9 — мідні шини; 10 — охолоджуюча сорочка

Між анодними блоками 2 розміщені сталеві трубки 5, які разом з кожухом 3 є катодами. Сталевий кожух 3 оснащений охолоджуючою сорочкою 10. У процесі електролізу охолоджуючу воду, крім сорочки 10, подають також у сталеві трубки 5 з коробки 4.

Розроблені й використовуються в промисловості потужні монополярні електролізери на навантаження 25 і 50 кА. Існує також багато конструкцій з біполярним включенням електродів, що мають більшу одиничну потужність у порівнянні з монополярними електролізерами. У табл. 8.5 представлені основні характеристики закордонних електролізерів, призначених для одержання  $\text{NaClO}_4$ .

**Таблиця 8.5. Основні характеристики електролізерів для одержання перхлорату натрію**

| Показники  | Фірма, країна       |                 |                           |                       |
|--|---------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------|
|  | «Біттер-Фельд», ФРН | «Шедд», Франція | «Карбокс Корпорейшн», США | «Америкен Поташ», США |
| Навантаження, кА   | 12                  | 1,5—3,5         | 0,5                       | 5                     |
| Щільність струму, $\text{kA/m}^2$ :<br>анодна                  | 3,0                 | 4,5             | 5,2                       | 3,1                   |
| катодна  | —                   | —               | —                         | 0,77                  |
| Напруга, В   | 6,5                 | 5,8—6,2         | 6,2—6,8                   | 6,8                   |
| Концентрація $\text{NaClO}_4$ ,<br>$\text{кг/м}^3$ : початкова | 50—100              | 700             | 0                         | 0                     |
| кінцева  | 1000                | 1100            | 800                       | 500                   |
| Температура, °С  | 35                  | 60              | 45—55                     | 40—45                 |
| рН розчину   | < 7                 | 9—10            | < 10                      | 6,5                   |
| Витрата платини, $10^{-3}$ кг/т                                | 3                   | < 2             | —                         | 5,5                   |
| Вихід за струмом, %  | 85—90               | 95              | 97                        | 90                    |
| Витрата електроенергії,<br>$\text{kВт/т NaClO}_4$              | 4100                | 2860            | 3550                      | 3300                  |

Підвищення безпеки при експлуатації електролізерів, а також спрощення їхнього обслуговування досягається використанням зовнішніх відокремлювачів газів з організацією природної зовнішньої циркуляції електроліту. Таке технічне рішення дозволяє виключити газовий об'єм з електролітичної комірки й знизити небезпеку вибуху водню. Крім того, циркуляція електроліту через зовнішній контур створює умови для автоматичної підтримки температури й рН розчину електроліту при використанні виносного холодильника електроліту й введення кислоти в циркуляційний контур.

### **Питання для самоперевірки**

1. Формула та властивості хлорної кислоти.
2. Від чого залежить температура кипіння хлорної кислоти?
3. Призначення хлорної кислоти.
4. Які хімічні реакції відбуваються в процесі одержання хлорної кислоти електролізним методом?
5. Яким чином можна забезпечити високий вихід за струмом?
6. Яким чином і для чого можна забезпечити високу щільність струму?
7. Які стадії включає технологічна схема виробництва хлорної кислоти?
8. Що можна сказати про електролізер, який застосовують в процесі одержання хлорної кислоти?
9. Умови зберігання і перевезення хлорної кислоти.
10. Яка різниця в фізичних властивостях перхлоратів натрію та кальцію?
11. Пригадайте формули перхлоратів амонію та літію.
12. Для чого потрібні перхлорати?
13. Які реакції відбуваються в процесі електрохімічного перетворення хлорату натрію в перхлорат натрію?

14. Які матеріали використовують для виготовлення анодів та катодів у електрохімічному виробництві перхлоратів?
15. Накресліть принципову схему електрохімічного виробництва розчину перхлорату натрію.
16. Накресліть принципову схему виробництва кристалічного перхлорату натрію.
17. Охарактеризуйте електролізер Шумахера.

## 9. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ, ЇЇ СОЛЕЙ І ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

### 9.1. Властивості й області застосування

Пероксодисульфатна кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  і її солі — пероксодисульфати, мають сильні окисні властивості. Практично вся пероксодисульфатна кислота й більша частина пероксодисульфатів, які одержують електрохімічним методом, використовуються для одержання пероксиду водню. Пероксодисульфати застосовуються в аналітичній хімії, при відбілюванні жирів і мила, у фотографії, як ініціаторів процесів полімеризації. Пероксодисульфат калію використовують при одержанні сумішевих вибухових речовин і пестицидів.

Пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  безбарвна рідина; температура плавлення —  $0,41\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $150,2\text{ }^\circ\text{C}$ ; критична температура  $457\text{ }^\circ\text{C}$ , критичний тиск  $21,4\text{ МПа}$ ; теплоємність  $C_p^\circ = 89,33\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ; теплоємність газоподібного пероксиду водню  $42,39\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ; теплота плавлення  $12,50\text{ кДж}/\text{моль}$ , теплота випаровування при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  —  $51,60\text{ кДж}/\text{моль}$ ; динамічна в'язкість  $1,245\cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Кристалева решітка тетрагональна ( $a = 0,406\text{ нм}$ ,  $c = 0,80\text{ нм}$ ,  $z = 4$ ). Пероксид водню змішується з водою в усіх відношеннях, створює дигідрат з температурою плавлення —  $52,0\text{ }^\circ\text{C}$ . Розчиняється в спирті, ефірі. Створює кристалеві сольвати загальної формули  $\text{R}\cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ , які використовуються як тверді носії пероксиду водню, наприклад,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

Чистий  $\text{H}_2\text{O}_2$  термічно стійкий при  $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$  розкладається біля  $0,5\%$  за рік. В присутності іонів важких металів, а також під дією світла та при нагріванні швидкість розпаду різко підвищується; розпад  $\text{H}_2\text{O}_2$  може відбуватися із вибухом. Стабіль-

ність водних розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  зростає з підвищенням концентрації іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  й максимальна при рН 3,5—4,5.

Водню пероксид володіє як окислювальними так і відновними властивостями: окислює  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  до  $\text{Ti}^{4+}$ , бензол в фенол, анілін в азоксибензол, відновлює  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{Ag}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ .

Пероксид водню використовується в легкій промисловості для відбілювання тканин та хутр. При цьому в порівнянні із процесом відбілювання гіпохлоритом натрію застосування пероксиду водню полегшує умови праці, підвищує якість відбілювальних виробів, спрощує процес відбілювання. Пероксид водню володіє протимікробною дією. Він викликає загибель більшості спор спорогенних бактерій. Пероксид водень використовують в синтезі багатьох неорганічних речовин.

Ряд промислових виробництв застосовує пероксид водню для очищення стічних вод і газових викидів. Пероксид водню використовується в ракетній техніці як окислювач рідкого палива, а також при проведенні підводних і підземних робіт.

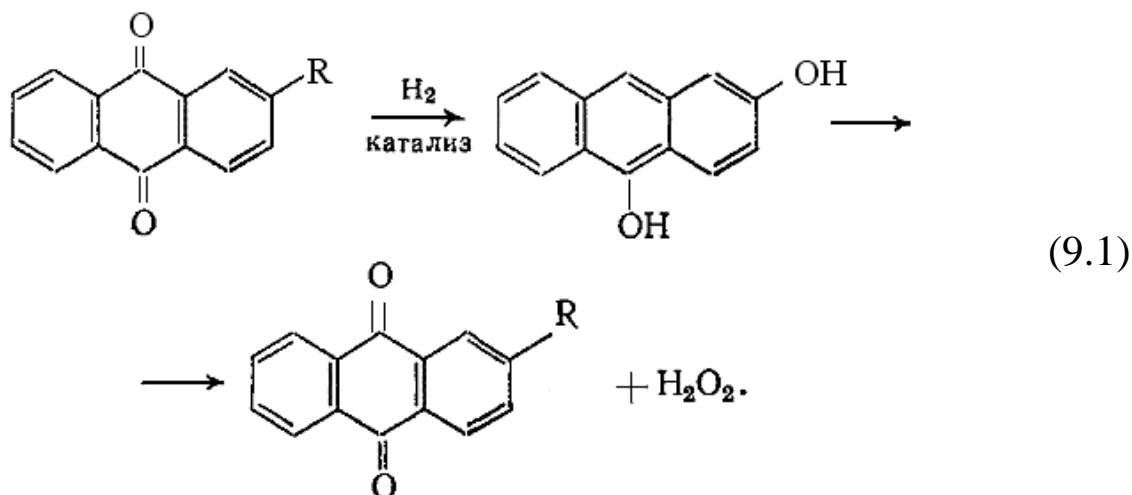
Пероксид водню був вперше отриманий Л. Ж. Тенаром в 1818 р.; перше промислове виробництво  $\text{H}_2\text{O}_2$  було запущено в 1879 р. Спочатку пероксид водню одержували взаємодією фтороводневої або кремнефтороводневої кислоти з пероксидом барію. Потім були розроблені електрохімічні способи одержання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що включають електроліз із одержанням пероксодисульфатної кислоти, або пероксодисульфату амонію або пероксодисульфату калію й гідроліз цих сполук.

## 9.2. Теоретичні основи процесу

У промисловості застосовують три методи одержання пероксиду водню: антрахіноновий, ізопропіловий і електрохімічний. В основу найпоширенішого антрахінонового методу покладений

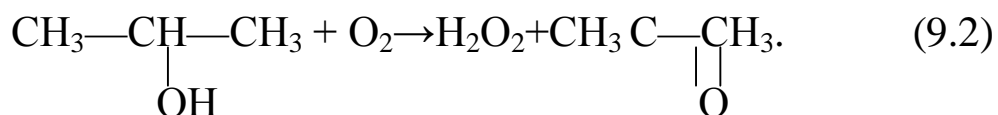


процес окислювання продуктів відновлення (гідрування) антрахінону і його алкілпохідних, наприклад, 2-етилантрахінона:

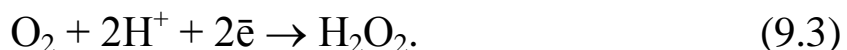


Отриманий пероксид водню екстрагують водою, а антрахінон після очищення знову направляють на гідрування.

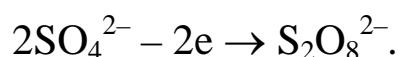
Ізопропіловий метод одержання пероксиду водню полягає в окислюванні ізопропілового спирту киснем. Перевагою цього методу є те, що одночасно з  $\text{H}_2\text{O}_2$  одержують ацетон:



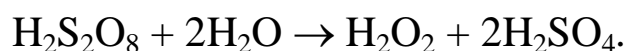
Електрохімічний метод одержання  $\text{H}_2\text{O}_2$  може бути реалізований як у результаті відновлення кисню на катоді, так і шляхом анодного окислювання сульфатної кислоти або її солей з наступним гідролізом отриманої пероксодисульфатної кислоти, або її солей. Процес катодного відновлення кисню описується наступним рівнянням:



На аноді сульфат-іони окислюються до надсульфат-іонів:



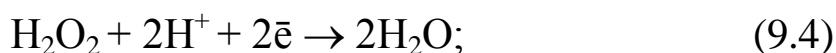
Надсульфатна кислота гідролізується:



На катоді йде виділення водню і сумарна реакція має такий вигляд:



Поряд із цим процесом протікають й побічні реакції, що знижують вихід за струмом пероксиду водню й не дозволяють одержати концентровані розчини  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Ця обставина є істотним недоліком даного методу, однак можливість одержання  $\text{H}_2\text{O}_2$  без проміжних стадій викликає великий інтерес особливо при розробці нових катодних матеріалів з високою перенапругою побічних процесів.

Основний вплив на вихід за струмом  $\text{H}_2\text{O}_2$  і його концентрацію в розчині електроліту роблять матеріал катода й катодний потенціал. Найкращі результати отримані на пористих спеціально приготованих вуглецевих електродах. Питома поверхня такого електрода досягає 500—1000 м<sup>2</sup>/г.

Встановлено, що вихід за струмом пероксиду водню залежить від сорту вуглецевого матеріалу. Так, наприклад, на катоді з газової сажі при електролізі розчину КОН з концентрацією 2 кмоль/м<sup>3</sup> вихід за струмом  $\text{H}_2\text{O}_2$  в інтервалі значень потенціалів 0,5—0,8 В може досягти 90 % і зберігається стабільним протягом сотень годин при концентрації пероксиду до 70 кг/м<sup>3</sup>. У той же час на катоді з активованого вугілля з питомою поверхнею 1200 м<sup>2</sup>/г, вихід за струмом пероксиду близький до нуля.

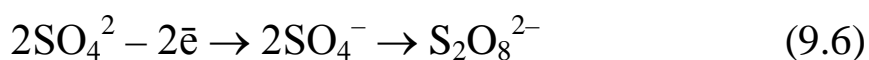
Для інтенсифікації процесу катодного відновлення кисню запропоновано використовувати псевдорідинний катод, що складається із часток електродного графіту 0,42—0,99 мм у величину. Псевдорідинний стан досягається продувкою кисню й потоком електроліту. Вихід за струмом  $\text{H}_2\text{O}_2$  при експлуатації такого катода досягає 80 %.

Перспективи розвитку електрохімічного методу одержання пероксиду водню будуть багато в чому визначатися результатами робіт, спрямованих на інтенсифікацію процесу за рахунок зниження його енергоємності й зменшення витрати платини на виготовлення анодів або повної відмови від неї.

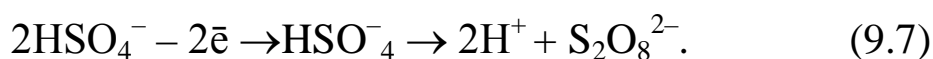
Електрохімічний метод одержання пероксиду водню через пероксодисульфатну кислоту і її солі включає три основні стадії: одержання  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  шляхом анодного окислювання сульфатної кислоти або її солей, гідроліз пероксодисульфатної кислоти й дистиляцію пероксиду водню та очищення робочих розчинів.

Безпосередньо на платиновому аноді одержати пероксид водню в цьому випадку не можливо, тому що швидкість розкладання перевищує швидкість його утворення. Тому спочатку на аноді одержують пероксодисульфатну кислоту або пероксодисульфат амонію, а потім шляхом гідролізу цих сполук одержують  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Існує кілька різних точок зору на механізм утворення пероксодисульфатної кислоти й пероксодисульфата амонію. Відповідно до однієї з них пероксодисульфатна кислота утворюється в результаті електрохімічної реакції:



або



На рис. 9.1 наведена залежність відносного вмісту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  у розчині сульфатної кислоти від її концентрації. Із цієї залежності видно, що з підвищенням концентрації кислоти рівновага реакції її дисоціації зсувається убік утворення іонів  $\text{HSO}_4^-$ .

Найбільш високий вихід за струмом  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  має місце при електролізі сульфатної кислоти з концентрацією 5—7 кмоль/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Відповідно до наведеної залежності в цій області концентрацій спостерігається також найбільший вміст іонів  $\text{HSO}_4^-$ . Встановлена закономірність дозволяє зробити висновок про те, що утворення  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  відбувається переважно при безпосередньому розряді іонів  $\text{HSO}_4^-$  і їх наступній димеризації.

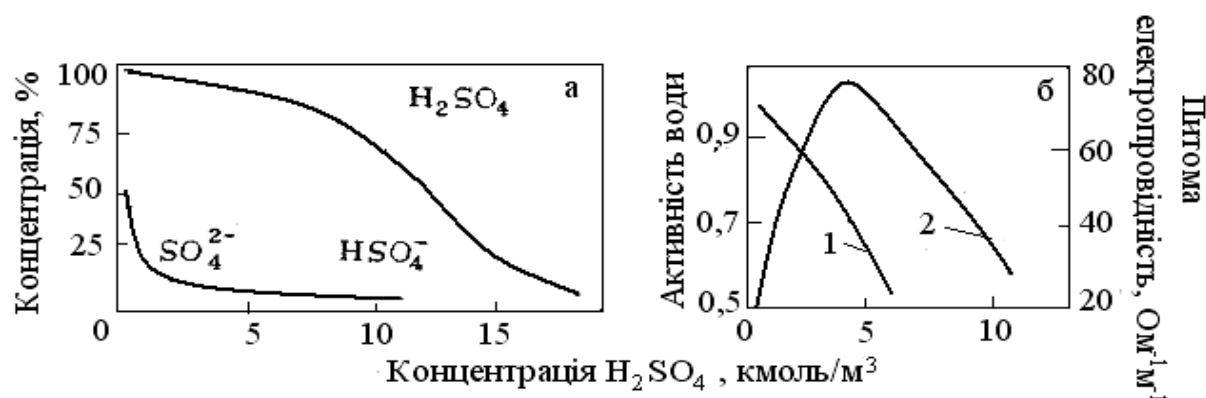
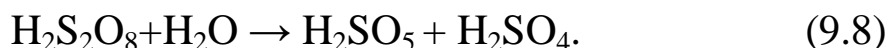


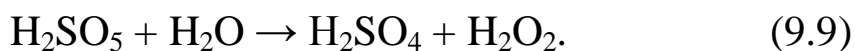
Рис. 9.1. Вплив концентрації сульфатної кислоти на відносний вміст не дисоційованих молекул H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, іонів HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (а) і на активність води й питому електропровідність розчину сульфатної кислоти (б): 1 — активність води; 2 — питома електропровідність

На швидкість утворення іонів S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> впливають наступні фактори: склад розчину електроліту, умови електролізу й матеріал анода. Одержання пероксодисульфатної кислоти здійснюють електролізом розчинів сульфатної кислоти високої концентрації. Це сприяє зменшенню швидкості виділення кисню на аноді за рахунок зниження активності води. При цьому, однак, враховують, що електропровідність сильноконцентрованих розчинів низька. Крім того, у сильноокислому середовищі відбувається гідроліз H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> з утворенням пероксомоносульфатної кислоти (кислота Каро):

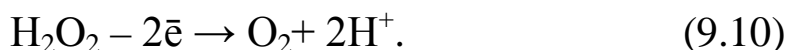


З урахуванням цих факторів на практиці використовують оптимальну концентрацію сульфатної кислоти в розчині електроліту.

Пероксомоносульфатна кислота також піддається гідролізу, однак його швидкість у багато разів менше швидкості гідролізу H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, і тому кислота Каро завжди є присутньою в електроліті:



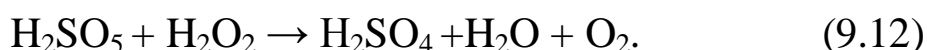
Пероксид водню, що утворився за цією реакцією, окислюється на аноді:



$\text{H}_2\text{SO}_5$  також піддається анодному окислюванню:



Накопичені в електроліті пероксид водню й пероксомоносульфатна кислота можуть взаємодіяти між собою:



Побічні процеси знижують вихід за струмом пероксодисульфатної кислоти.

При одержанні пероксодисульфату амонію зменшення концентрації сульфатної кислоти в розчині електроліту сприяє збільшенню виходу за струмом. Як вихідний продукт у цьому випадку використовують гідросульфат амонію.

Процес анодного окислювання гідросульфату амонію описується рівнянням:



При введенні в електроліт добавок можна значно понизити швидкість побічних процесів і тим самим збільшити вихід за струмом  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Добавки сполук фтору, а також ціанідів і роданідів істотно підвищують потенціал виділення кисню й вихід за струмом. Так, наприклад, введення в розчин електроліту іонів  $\text{F}^-$  і  $\text{Si}_6^{2-}$  підвищує вихід за струмом  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на 20 %. У промисловості найбільше широко використовуються добавки роданіду амонію й соляної кислоти. Введення в розчин електроліту  $0,3 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$  і  $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$  дозволяє збільшити вихід за струмом  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  приблизно на 20 %.

### 9.3. Умови електролізу

На процес утворення пероксодисульфатної кислоти впливає температура електроліту. Підвищення температури призводить до значних втрат цільового продукту, тому що при цьому прискорю-

ється процес гідролізу пероксодисульфатної кислоти з утворенням кислоти Каро. Для зниження температури електроліту до 10—16 °С запропоновані охолоджувані платино-титанові аноди, що дозволяють отримувати розчини з концентрацією  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  300 кг/м<sup>3</sup> замість 230 кг/м<sup>3</sup> без зниження виходу за струмом.

Зменшенню швидкостей протікання побічних процесів значною мірою сприяє підвищення анодної й об'ємної щільності струму. Цей ефект заснований на збільшенні перенапруги водню й зменшенні концентрації кислоти Каро в прианодній зоні.

У процесі електролізу з одержанням пероксодисульфату амонію можна підтримувати більш високу температуру розчину електроліту й більш низьку об'ємну щільність струму. Такі умови електролізу вдається реалізувати завдяки невеликій концентрації кислоти Каро в електроліті через його малу кислотність.

#### 9.4. Матеріал анода

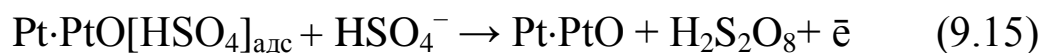
Анодні матеріали, що використовуються в розглянутому процесі, повинні мати високу корозійну стійкість і високу перенапругу виділення кисню. Практично тільки платинові аноди відповідають цим вимогам. Показано, що важливу роль у процесі анодного окислювання сульфатної кислоти відіграють оксидні сполуки на поверхні платини.

Механізм реакцій, що протікають на поверхні окисленої платини, може бути представлений наступною схемою.

При потенціалі анода 2,2—2,3 В має місце розряд іонів  $\text{HSO}_4^-$  і адсорбція радикалів  $\text{HSO}_4^-$ :



Далі по механізму електрохімічної десорбції або рекомбінації радикали  $\text{HSO}_4^-$  перетворюються в  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :



або



Для виготовлення анодів у виробництві  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  використовується полірована платинова фольга. При тривалій експлуатації анодів відбувається часткове розчинення платини й збільшення шорсткості її поверхні, що призводить до зниження виходу за струмом пероксодисульфатної кислоти.

## 9.5. Технологічні схеми виробництва пероксиду водню

Виробництво пероксиду водню за електрохімічним методом включає наступні стадії: готування розчину електроліту, електроліз, гідроліз, зміцнення пероксиду водню.

### 9.5.1. Готування електроліту

Розчин електроліту для одержання пероксодисульфатної кислоти (рис. 9.2) готують із очищеної дистиляцією сульфатної кислоти, що надходить зі стадії гідролізу, з додаванням свіжої сульфатної кислоти.

Дистиляція сульфатної кислоти після гідролізу дозволяє видаляти домішки з технологічного циклу виробництва.

Розчин електроліту перед подачею в анодні камери електролізерів піддають електрохімічному очищенню в катодних камерах і після цього до нього додають до  $0,3 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_2\text{CNS}$  і до  $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$ .

У виробництві пероксодисульфату амонію як вихідну сполуку використовують  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , отриману після осадження пероксодисульфату калію.

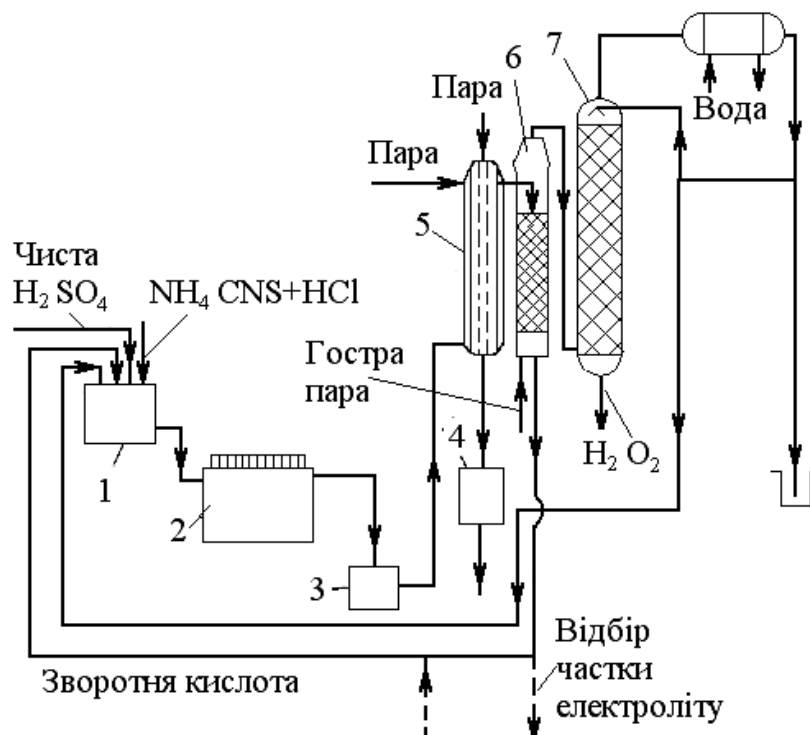


Рис. 9.2. Технологічна схема одержання пероксиду водню через пероксодисульфатну кислоту: 1 — бак для готування електроліту; 2 — електролізер; 3 — збірник аноліта; 4 — бак для збору конденсату; 5 — гідролізер 1-го щаблю гідролізу; 6 — гідролізер 11-го щаблю гідролізу із сепаратором; 7 — ректифікаційна колона; 8 — конденсатор

Розчин гідросульфату амонію обробляють діоксидом сірки з метою розкладання кислоти Каро й додають роданід амонію. При необхідності у виробничий цикл вводять свіжий  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

### 9.5.2. Електроліз

Процес електролізу з одержанням  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  проводять у каскаднорозташованих електролізерах. Використання каскаду, що включає 24 електролізерів, дозволяє забезпечити високий вихід за струмом при одержанні розчинів пероксодисульфатної кислоти високої концентрації. У міру збільшення концентрації  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  у каскаді вихід за струмом знижується: у перших електролізерах



каскаду вихід за струмом високий, в останніх менше, при цьому сумарний вихід за струмом становить в середньому 75—80 %.

Розчин, що живить електролізери, містить  $600 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . З останнього електролізера каскаду виводять розчин електроліту, що містить до  $300 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , і направляють у відділення гідролізу пероксодисульфатної кислоти й дистиляції пероксиду водню.

Електроліз ведуть при анодній щільності струму  $6 \text{ кА/м}^2$  і при температурі 10—16 °С. Як діафрагми використовують пористу порцеляну, кераміку або пористі пластмаси.

При одержанні  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  використовується каскад з 10 послідовно встановлених електролізерів. У перший електролізер подають розчин, що містить  $300 \text{ кг/м}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $80 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $40 \text{ кг/м}^3 \text{ K}_2\text{SO}_4$ ,  $75 \text{ кг/м}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і  $0,3 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$ . З останнього електролізера виводять розчин з концентрацією  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $165 \text{ кг/м}^3$ . Температура розчину електроліту підтримується на рівні 36 °С, об'ємна щільність струму  $15 \text{ кА/м}^3$ .

### 9.5.3. Гідроліз

Розчин пероксодисульфатної кислоти з анодної камери останнього електролізера каскаду направляють у збірник і звідти його подають у гідролізери. Процес гідролізу ведуть при залишковому тиску 14 кПа, при цьому в парову фазу переходять пари води й  $\text{H}_2\text{O}_2$  і відбувається розпарювання сульфатної кислоти. З гідролізерів парову фазу подають у ректифікаційну колону, у якій одержують 30—40 %-вий розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$  — пергідроль. Розчин з гідролізерів, що містить  $1000\text{—}1100 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5\text{—}2,0 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  і  $1,5\text{—}2,0 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_5$  розбавляють і після охолодження повертають у технологічний цикл.

При одержанні пероксиду водню з пероксодисульфата амонію (рис. 9.3) розчин зі стадії електролізу перекачують у бак, у якому відбувається обмінна реакція з гідросульфідом калію:



Процес здійснюють при 15 °С, подаючи на кожний літр розчину 0,10—0,11 кг  $\text{KHSO}_4$ . При цьому утворюється осад  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , що центрифугують і передають на гідроліз. Маточний розчин з реакційного бака після коректування й додавання  $\text{NH}_4\text{CNS}$  направляють на електроліз. До пероксодисульфату калію додають сульфатну кислоту й отриманий розчин гідролізують під вакуумом у керамічних ретортах при температурі 75—80 °С. У реторти подають пару під тиском 400 кПа.

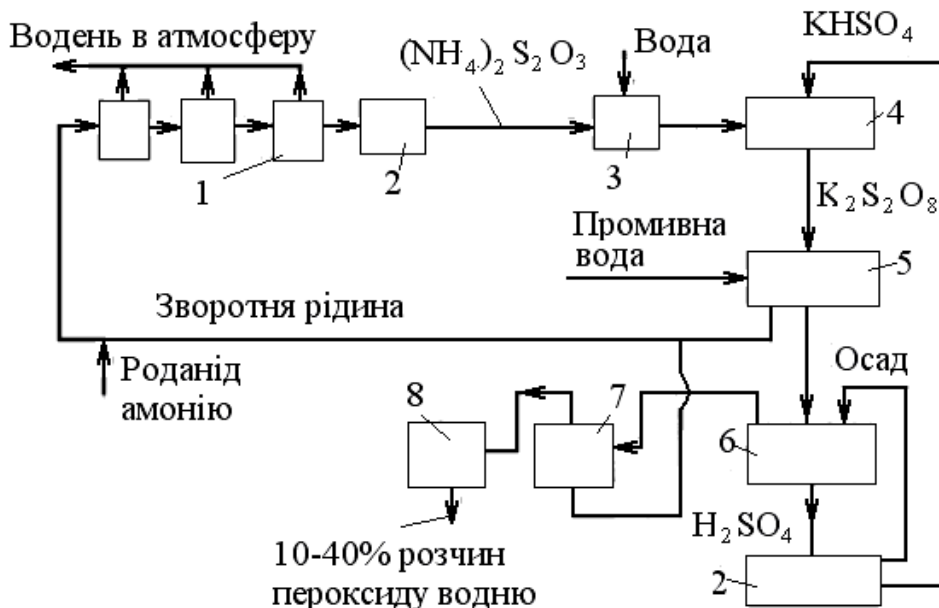


Рис. 9.3. Принципова схема одержання пероксиду водню через пероксодисульфат калію: 1 — електролізер; 2 — фільтр; 3 — вакуумний холодильник; 4 — бак для проведення обмінної реакції; 5 — центрифуга; 6 — гідролізер; 7 — бризівловлювач; 8 — ректифікаційна колона

Пероксид водню, який одержують при гідролізі й пари води направляють у ректифікаційну колону, з якої виводять конденсат, що містить до 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  і 0,2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Розчин після гідролізу повертають у бак для проведення обмінної реакції з  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

#### 9.5.4. Зміцнення пероксиду водню

Розчин пероксиду водню, який одержують у ректифікаційних колонах, містить 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При необхідності концентрація пероксиду водню може бути збільшена до 90 % у спеціальних ректифікаційних апаратах при температурі 70 °С й залишковому тиску 8,8 кПа. Розчин пероксиду водню з концентрацією 90 % є досить стійким продуктом. Однак наявність таких домішок, як іони платини, заліза, марганцю, срібла, хрому, міді призводить до каталітичного розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для підвищення стійкості пероксиду водню в його розчин додають стабілізатори, наприклад, пірофосфат натрію й гіпофосфат натрію.

#### 9.6. Конструкції електролізерів і гідролізерів

Для електрохімічного одержання  $\text{H}_2\text{O}_2$  розроблено електролізер з катіонообмінною мембраною, оснащений шаром насадки зі струминним плином рідини, котрий здатний зменшувати втрати ККД струму внаслідок запобігання міграції пергідроксид-іона через сепаратор. Хоча катіонообмінна мембрана забруднювалася в процесі безперервної роботи, встановлено, що додавання Едта-Солі в аноліт поліпшувало ККД струму й запобігало забрудненню мембрани. З метою практичного використання аноліта проводили його рецикл.

До основного устаткування, яке використовується у виробництві пероксодисульфатної кислоти, її солей і пероксиду водню відносяться електролізери й апарати для гідролізу.

Для одержання пероксодисульфатної кислоти використовуються електролізери з охолоджуваними платино-титановими анодами. Нижче наведені технологічні показники роботи такого електролізера:

|   |         |
|---|---------|
| Щільність струму, $\text{kA/m}^2$ :   |         |
| анодна  | 5,0     |
| катодна   | 1,3     |
| Об'ємна щільність струму, $\text{kA/m}^3$                                   | 250—500 |
| Температура, $^{\circ}\text{C}$ :   |         |
| аноліта   | 13      |
| католіта  | 26      |
| Напруга на електролізері, В   | 4,5     |
| Вихід за струмом $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , %                       | 75      |
| Концентрація одержуваної $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , $\text{кг/м}^3$ | 300     |

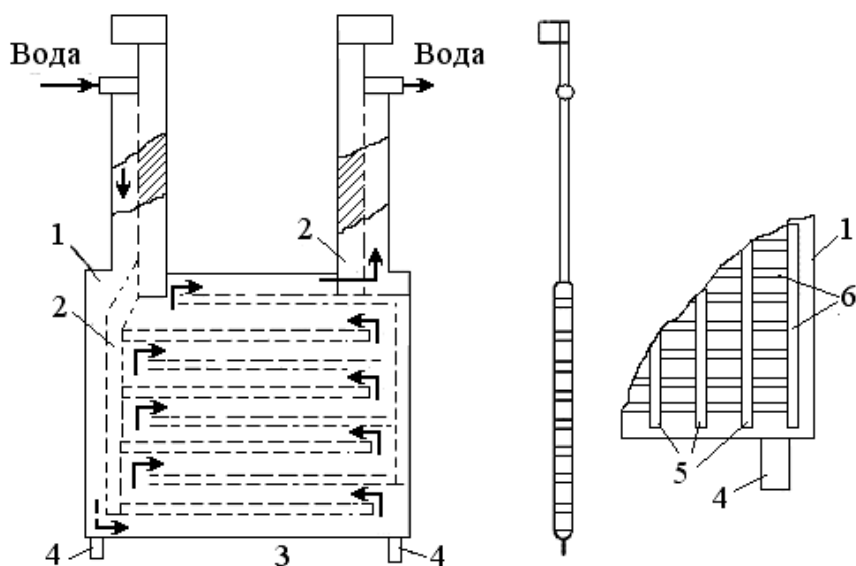


Рис. 9.4. Платино-титановий охолоджуваний анод: 1 — титанова порожня коробка; 2 — алюмінієвий струмовідвід; 3 — алюмінієві гребінки для напрямку руху охолодженої води; 4 — титанові підставки для фіксації анода; 5 — титанові прутки; 6 — смужки платинової фольги

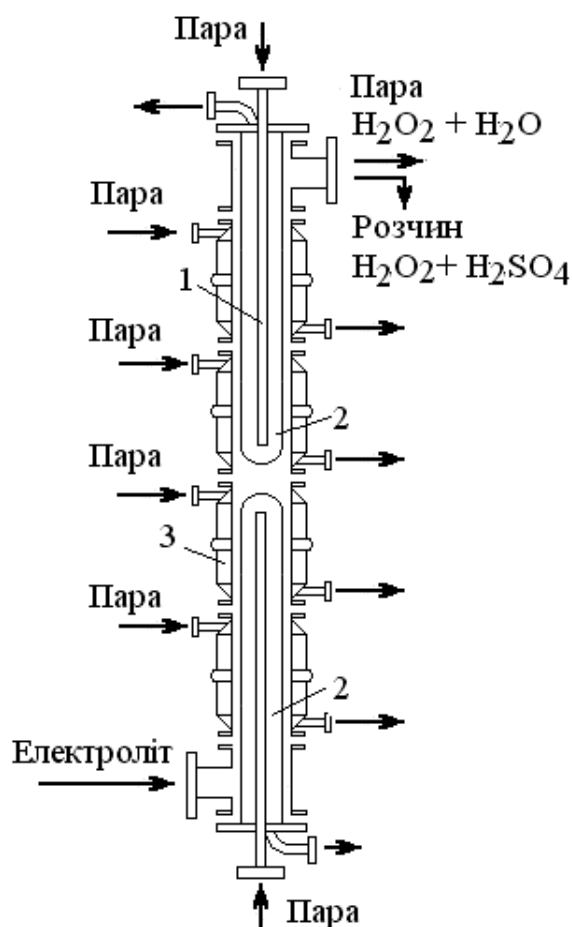
На рис. 9.4 показаний охолоджуваний платино-титановий анод. Він включає порожню титанову коробку 1, до якої в горизонтальному напрямку приварені платинові смужки 6 шириною 3 мм і товщиною 20 мм. З метою забезпечення надійного контакту платини з титаном зверху смужок 6 вертикально приварені титанові прутки 5 діаметром 2 мм.

Для поліпшення розподілу струму по поверхні анода, а також напрямку потоку охолодженої води всередині анода є алюмінієві гребінки 5, приварені до струмовідводів 2 і до титанової коробки 1. У нижній частині анод оснащений двома титановими підставками 4 для фіксації положення анода. Введення й вивід охолодженої води здійснюється через відповідні патрубки. На практиці використовують аноди, що мають розміри 780×980×25 мм.

Використання анодів такого типу дозволило створити електролізери на струмові навантаження до 25 кА. Термін служби охолоджуваних платино-титанових анодів становить більше 5 років.

У процесі експлуатації електролізера при температурі охолодженої води 5 °С, температура аноліту підтримується близько 13 °С. Використання охолоджуваних платино-титанових анодів дозволяє підвищити вихідну концентрацію сульфатної кислоти до 600 кг/м<sup>3</sup>, а концентрацію одержуваної Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>8</sub> до 300 кг/м<sup>3</sup>. Розроблений електролізер з катіонообмінною мембраною, оснащений шаром насадки із струминною течією рідини, яка сприяє підвищенню виходу за струмом. У виробництві пероксиду водню використовуються кілька типів апаратів для гідролізу. Для гідролізу пероксодисульфатної кислоти можуть бути використані графітові блокові теплообмінники й колони з порцеляни, заповнені насадкою. Як приклад, розглянемо емальований прямоточний випарник типу «труба в трубі» з вихідним потоком розчину й пари (рис. 9.5).

Поверхня апарата, що стикається з робочим розчином, покрита кислотостійкою емаллю. Гідролізер виконаний зі сталі й включає окремі царги, оснащені паровими сорочками. Всередині апарата розміщені емальовані склянки. У парову сорочку й склянки подають пару під тиском 350 кПа. У нижню частину гідролізера на-правляють розчин з електролізерів, а з верхньої частини виводять пару пероксиду водню й води, розчин сульфатної кислоти й Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>.



Рисунку 9.5. Гідролізер з вихідним потоком розчину й пари: 1 — трубка; 2 — склянка; 3 — парова сорочка

### Питання для самоперевірки

1. Де застосовують пероксодисульфатну кислоту та її солі?
2. Пригадайте формулу та властивості пероксиду водню.
3. Від чого залежить швидкість розкладання пероксиду водню?
4. Для чого використовують пероксид водню?
5. Які три методи одержання пероксиду водню Вам відомі?
6. Напишіть хімічні рівняння, за якими одержують пероксодисульфатну кислоту.

7. Напишіть хімічні рівняння, за якими одержують пероксид водню в електрохімічній технології.
8. Що таке катодне одержання пероксиду водню?
9. Покажіть вплив концентрації сульфатної кислоти на відносний вміст недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
10. Які вводять добавки та для чого в склад електроліту?
11. Які матеріали застосовують для виготовлення електродів?
12. Яким чином готують електроліт?
13. Чому електроліз з одержанням  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  проводять у каскаднорозташованих електролізерах?
14. Пригадайте та накресліть принципову схему одержання пероксиду водню через пероксодисульфат калію.
15. Показники роботи електролізера з охолоджуваними платино-титановими анодами при виробництві  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
16. Для чого ставлять парову сорочку на гідролізер з вихідним потоком розчину і пари?
17. Що дає застосування охолоджуваних платино-титанових анодів?
18. Чи може вибухнути пероксид водню?

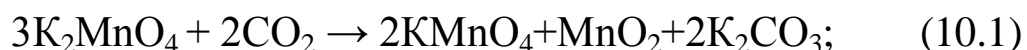
## 10. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРМАНГАНАТУ КАЛІЮ

### 10.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Перманганат калію  $\text{KMnO}_4$ , сіль марганцевої кислоти, кристалізується у вигляді темно-фіолетових кристалів, розчинних у воді. Розчини  $\text{KMnO}_4$  мають темно-малиновий, а при більших концентраціях — фіолетовий колір, властивий іонам  $\text{MnO}_4^-$ . При нагріванні вище  $240^\circ\text{C}$  перманганат калію розкладається.

Як і всі сполуки марганцю (VII), перманганат калію є сильним окислювачем, що обумовлює його широке використання в реакціях органічного синтезу, у виробництві жирних і ароматичних кислот. Він застосовується у фотографії, для відбілювання тканин, протравлення дерева, як дезінфікуючий засіб.

Одержання  $\text{KMnO}_4$  може бути здійснене як хімічним, так і електрохімічним методами. Хімічний метод включає обробку манганату калію  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  діоксидом вуглецю або хлором:



Недоліком цього методу є те, що при обробці  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  реагентами використовується тільки частина марганцю й калію. Практичне застосування в промисловості одержали два методи виробництва перманганату калію. Перший метод заснований на електрохімічному окислюванні манганата в перманганат (комбінований або напівелектрохімічний); другий метод полягає в анодному окислюванні марганцевих сплавів (електрохімічний).

Електрохімічний метод на відміну від двохстадійного комбінованого методу одержання  $\text{KMnO}_4$  дозволяє отримувати цей продукт в одну стадію. Однак одностадійний метод вимагає великої витрати електроенергії на проведення електролізу й



на виплавку в електропечах феросплавів, що використовуються для виготовлення анодів. Проте цей метод постійно вдосконалюється й дає можливість для появи нових перспектив завдяки використанню насипних анодів замість литих.

## 10.2. Теоретичні основи комбінованого методу

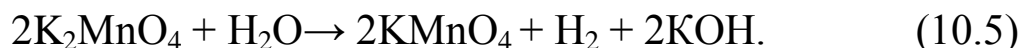
У комбінованому методі виробництва  $\text{KMnO}_4$  як сировина використовується природний піролюзит, що містить діоксид марганцю. Висококонцентровану оксидну марганцеву руду окислюють киснем при сплавці з гідроксидом калію:



Отриманий манганат калію електрохімічно окислюють у перманганат. При цьому на аноді протікає наступна електрохімічна реакція:



На катоді відбувається відновлення води з утворенням водню й сумарний процес може бути записаний у вигляді наступного рівняння:



У процесі електролізу регенерується половина гідроксиду калію, що знову направляється на стадію одержання манганата калію.

## 10.3. Склад розчину електроліту

При електросинтезі перманганату калію використовуються електролізери періодичної дії.

У процесі електролізу перманганат калію внаслідок поганої розчинності випадає у вигляді кристалів на дно електролізера.

У процесі електролізу склад розчину змінюється, як це показано в табл. 10.1.

Таблиця 10.1. Склад розчину електроліту до і після стадії електролізу

| Склад розчину, кг/м <sup>3</sup> : | K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> | KMnO <sub>4</sub> | KOH | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|
| до електролізу                     | 210                             | 350               | 80  | 70                             | 30               |
| після електролізу                  | 25                              | 200               | 150 | 65                             | 30               |

При цьому концентрація K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і MnO<sub>2</sub> залишається практично без зміни.

Підвищення концентрації гідроксиду калію небажано, тому що буде відбуватися зворотне перетворення перманганату в манганат:



Наявність іонів SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> зменшує вихід за струмом; домішки іонів Cl<sup>-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> практично не впливають на хід електролізу.

#### 10.4. Умови електролізу

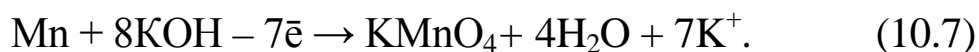
Процес анодного окислювання манганата калію до перманганату лімітується дифузією іонів MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> з об'єму розчину до електродної поверхні. Тому робоча щільність струму залежить від ефективності перемішування розчину. У промислових електролізерах щільність струму становить 0,08—0,09 кА/м<sup>2</sup>.

Підвищення температури електролізу знижує напруга завдяки зменшенню перенапруги виділення водню й збільшенню електропровідності електроліту. Але разом із цим з ростом температури прискорюється процес каталітичного розкладання KMnO<sub>4</sub> діоксидом марганцю, що перебуває в розчині електроліту. Тому інтервал температур для практичного електролізу оптимізований і становить 50—60 °С.

Як анодний матеріал використовують нікельовану або нержавіючу сталь, що завдяки утворенню при анодній поляризації в лужному розчині оксидної плівки досить стійка в процесі електролізу.

### 10.5. Електрохімічний метод

Даний метод одержання перманганату калію заснований на анодному розчиненні марганцю зі сплавів. Як матеріал для виготовлення розчинних анодів використовують феромарганець-сплав, що містить 78 % Mn, близько 13 % Fe, 6—7 % C й 1,25 % Si. Основна реакція на аноді:



На аноді відбувається виділення кисню:



На катоді виділяється водень і утворюються гідроксильні іони:



Сумарна реакція в електролізері:



Існує дві точки зору на механізм анодного розчинення марганцю. Відповідно до однієї з них при анодному розчиненні безпосередньо утворюються іони манганата й перманганату. Відповідно до іншої точки зору окислювання марганцю відбувається через проміжні ступені окислювання. Концентрація гідроксиду калію в розчині електроліту впливає на процес анодного розчинення марганцю. З однієї сторони вона повинна забезпечувати активне розчинення марганцю й не приводити до розчинення заліза з феромарганцевого анода, з іншого боку — виключити розкладання  $\text{KMnO}_4$ . Оптимальна концентрація  $\text{KOH}$  у розчині електроліту становить 17—25 %. Додавання в розчин до 3—5 %

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  зменшує кількість діоксиду марганцю в шлам і усуває пасивацію анода. Оптимальна температура електроліту становить 15—30 °С. Підвищення температури призводить до розкладання  $\text{KMnO}_4$  і до пасивації анода.

Для електролітичного розчинення марганцю аноди виконані з феромарганцю. Це обумовлено тим, що на анодах з марганцевих сплавів, що містять певну кількість домішок, на відміну від чистого марганцю, вихід за струмом вище внаслідок неоднорідності матеріалу анода. Для ілюстрації цього факту на рис. 10.1 наведені дані виходу за струмом перманганату натрію, отримані на анодах з феромарганцю й чистого марганцю.

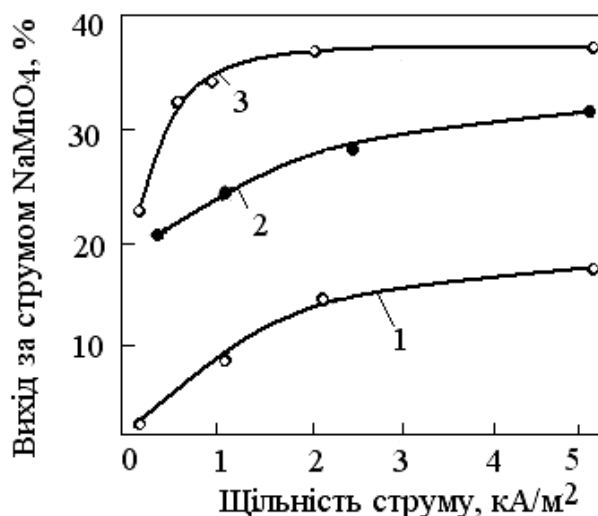


Рис. 10.1. Залежність виходу за струмом перманганату натрію від анодної щільності струму з анодами із чистого марганцю й феромарганцю: 1 — чистий марганець (аноліт  $80 \text{ кг/м}^3 \text{ NaOH}$ ); 2 — феромарганець (аноліт  $50 \text{ кг/м}^3 \text{ NaOH}$ ); 3 — феромарганець (аноліт  $200 \text{ кг/м}^3 \text{ NaOH}$ )

У процесі електролізу вуглець, що входить до складу анодів, окислюється до діоксиду вуглецю. Останній поглинається розчином електроліту й переходить в карбонат калію. Наприкінці електролізу концентрація  $\text{K}_2\text{CO}_3$  досягає  $150 \text{ кг/м}^3$ . Електроліз ведуть за високої щільності струму ( $1,5\text{—}4,5 \text{ кА/м}^2$ ), що дозволяє підтримувати аноди в активному стані й забезпечити високий вихід за струмом.

## 10.6. Технологічні схеми виробництва перманганату калію

### 10.6.1. Технологічна схема згідно комбінованого методу

Виробництво  $\text{KMnO}_4$  з манганата включає наступні стадії: одержання манганатного плаву, його вилуговування, електроліз, одержання готового продукту. На рис. 10.2 представлена технологічна схема цього виробництва.

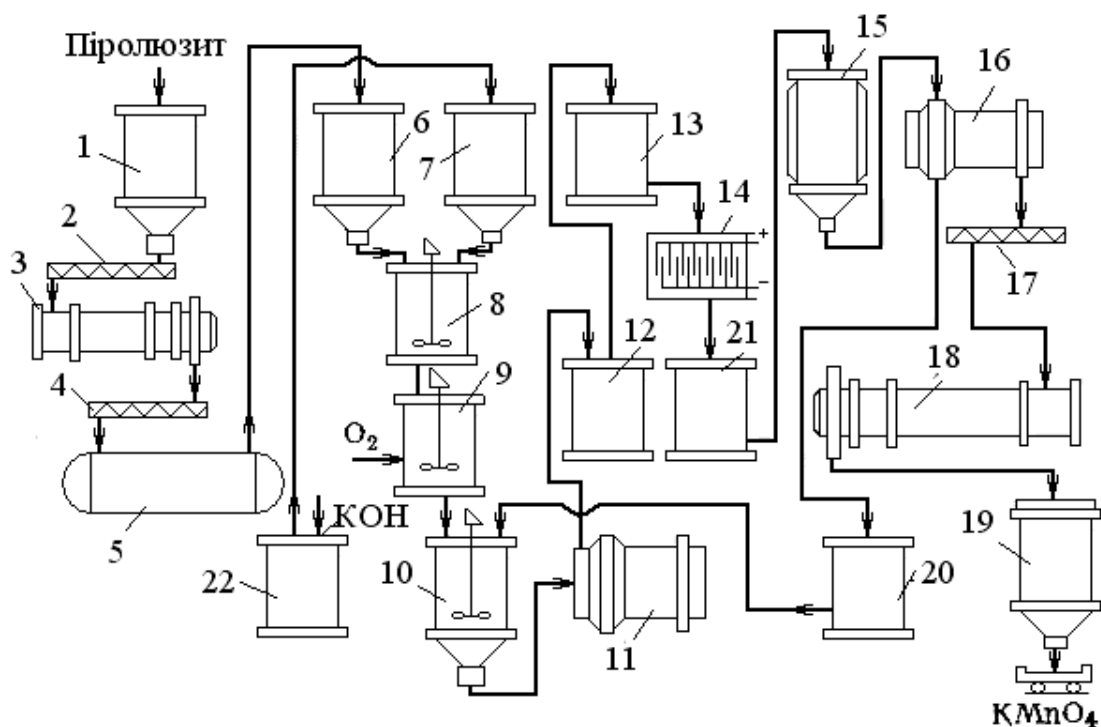


Рис. 10.2. Технологічна схема одержання перманганату калію комбінованим способом: 1 — бункер; 2, 4, 11 — шнекові живильники; 3, 18 — барабанні сушарки; 5 — кульовий млин; 6 — бункер розмеленої руди; 7 — ємність для розчину гідроксиду натрію; 8 — змішувач; 9 — реактор для окислювання піролюзиту; 10 — апарат для вилуговування манганата; 11, 16 — центрифуги; 12 — збірник електроліту; 13 — напірний бак; 14 — електролізер; 15 — кристалізатор; 19 — збірник перманганату; 20 — збірник маточних розчинів; 21 — бак для продукційного розчину; 22 — бак для розчинення гідроксиду калію

У бункер 1 подають піролюзит, що містить понад 80 %  $\text{MnO}_2$ . З бункера 1 за допомогою шнекового живильника 2 його подають у барабанну сушарку 3, і звідти через шнековий живильник 4 він надходить у кульовий млин 5. Розмелену руду направляють у бункер 6 і звідти в змішувач 8, куди з бака 7 надходить також розчин гідроксиду калію. Отриману суміш направляють у реактор 9 для окислювання киснем. Окислювання проводять при температурі 220—300 °С. Плав манганата з реактора 9 подають в апарат 10 для підлужнення маточним розчином після кристалізації  $\text{KMnO}_4$ . Отриманий розчин центрифугують і через баки 12, 13 подають на електроліз. З електролізера 14 виводять пульпу й направляють у збірник 21, звідки її перекачують у кристалізатор 15, у якому вона охолоджується до 20—25 °С.

Кристали  $\text{KMnO}_4$ , що випали, віджимають на центрифугі 16 і через шнековий живильник 17 подають у барабанну сушарку 18 і далі в збірник готового продукту 19. Маточний розчин після центрифуги 16 збирають у баці 20 і подають в апарат 10.

### **10.6.2. Технологічна схема за електрохімічним методом**

Технологічна схема одержання  $\text{KMnO}_4$  з марганцевих сплавів (рис. 10.3) складається з наступних основних стадій: підготовка анодів, електроліз, одержання готового продукту, каустифікація розчинів.

Підготовка анодів включає операції по розплавленню й виливці феромарганцю в стрижні розміром 550?50?25 мм. Виливку анодів здійснюють у спеціальних печах за допомогою струму високої частоти.

На електроліз подають розчин, що містить 17—25% КОН і 70—80  $\text{кг/м}^3$   $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Електроліз ведуть протягом 110 годин з виходом за струмом близько 50 %. З електролізерів виводять

пульпу, що містить кристали  $\text{KMnO}_4$ , діоксид марганцю,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  і сполуки кремнію. Отриману пульпу фільтрують і відфільтрований розчин розділяють на два потоки. Перший потік направляють на готування електроліту, а інший — на каустифікацію.

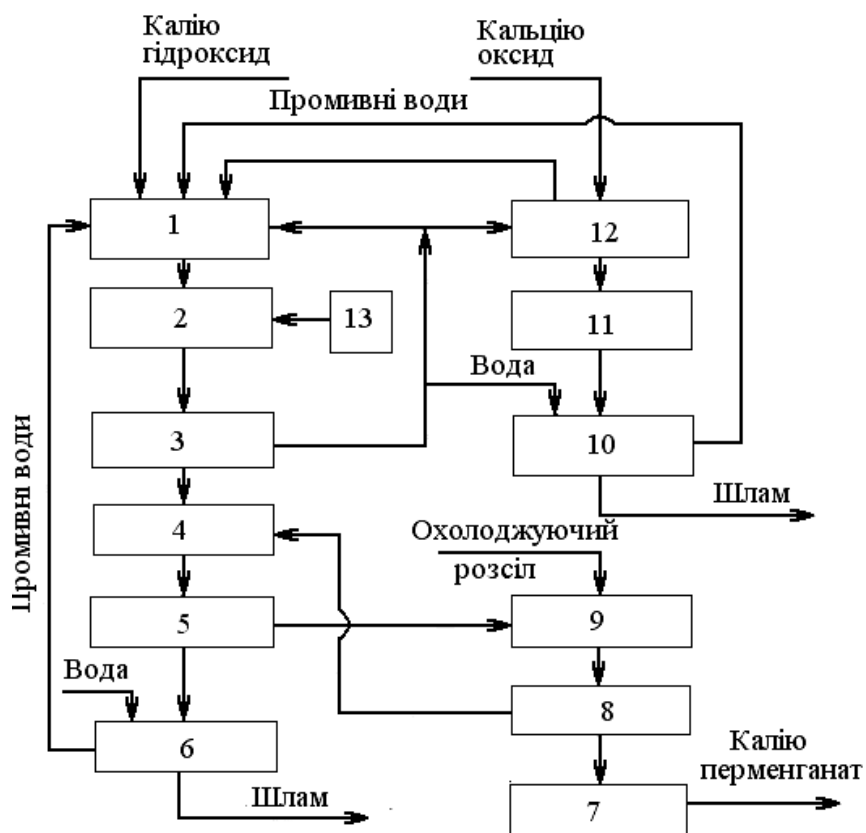


Рис. 10.3. Принципова технологічна схема одержання перманганату калію за електрохімічним методом: 1 — готування електроліту; 2 — електроліз; 8, 5, 11 — фільтрація; 4 — розчинення осаду; 6 — промивання шламу; 7 — сушіння кристалів  $\text{KMnO}_4$ ; 9 — кристалізація відфільтрованого розчину  $\text{KMnO}_4$ ; 10 — промивання шламу; 12 — каустифікація; 13 — вилівок анодів з феромарганцю

Осад розчиняють при температурі  $90\text{ }^\circ\text{C}$  у маточному розчині, який відокремлюють після кристалізації кінцевого продукту і направляють на фільтрацію.

Відфільтрований розчин  $\text{KMnO}_4$  піддають кристалізації. Отримані кристали відфільтровують і направляють на сушіння гарячим повітрям при температурі  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Шлам після фільтрації промивають і направляють у шламозбірник. Промивні води передають на готування електроліту.

Частина потоку розчину, отриманого при фільтруванні пульпи з електролізерів, піддають каустифікації негашеним вапном за реакцією:



Отриманий шлам відфільтровують і промивають. Промивні води разом з відфільтрованим розчином гідроксиду калію направляють на готування електроліту.

## 10.7. Конструкції електролізерів

У виробництві  $\text{KMnO}_4$ , заснованому на комбінованому методі, застосовують прямокутні або циліндричні електролізери. Циліндричні електролізери виготовляють зі сталі. Діаметр електролізера  $2,3\text{ м}$ , висота  $1,2\text{ м}$ . Днище електролізера виконане у вигляді конуса й оснащене штуцером для випуску електроліту. У корпусі електролізера розміщені 10 концентричних анодних циліндрів з нікельованої сталевий сітки й 9 катодних кілець, обгорнених лужно-стійкою тканиною. Анодні циліндри можуть бути виконані також з перфорованого аркуша (сплав мідь-мідь-нікель-мідь). У центрі електролізера встановлена мішалка.

Анодна щільність струму  $0,08\text{ кА/м}^2$ , катодна —  $0,9\text{ кА/м}^2$ . Навантаження на електролізері  $5\text{ кА}$ , температура  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . При міжелектродній відстані  $50\text{ мм}$  напруга на електролізері становить  $2,6\text{ В}$ . Середній вихід за струмом  $65\%$ . Схема однієї із промислових конструкцій електролізера прямокутного типу представлена на рис. 10.4.



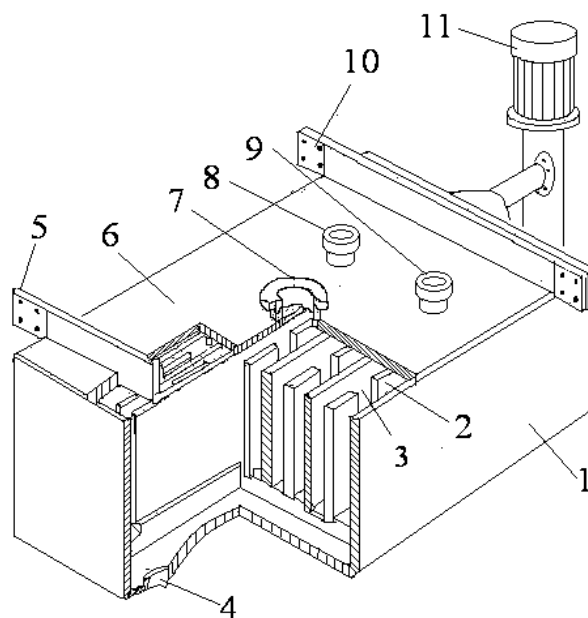


Рис. 10.4. Електролізер для одержання перманганату калію з манганата: 1 — корпус; 2 — катод; 3 — анод; 4 — штуцер для вивантаження продукту; 5 — анодна шина; 6 — кришка; 7 — штуцер для відводу газоподібних продуктів; 8 — штуцер для підсмоктування повітря; 9 — штуцер для заповнення вихідним розчином; 10 — катодна шина; 11 — електродвигун осьового насоса

Електролізер включає прямокутний корпус 1 з теплоізоляцією, днище з ухилом, оснащене кишенею для збору кристалів  $\text{KMnO}_4$ . В електролізері розміщені 20 листових анодів 3, виконаних з нержавіючої сталі й 60 катодів 2, виготовлених з вуглецевої сталі. Для збільшення виходу за струмом  $\text{KMnO}_4$  катоди оснащені чохлами зі склотканини, просоченої хлорвініловим лаком.

Через штуцер 7, розміщений у центрі кришки 6, відводять електролізні гази. Розчин електроліту подають в електролізер через штуцер 9. Перемішування розчину в електролізері здійснюється за допомогою осьового насоса 11, розташованого з торцевої частині електролізера. Процес електролізу проводиться періодично при анодній щільності струму  $0,16 \text{ A/m}^2$ . Навантаження на електролізері  $5 \text{ kA}$ , напруга  $2,1\text{—}2,6 \text{ V}$ , вихід за струмом  $\text{KMnO}_4$   $78\text{—}80 \%$ .

Схема електролізера для одержання перманганату калію з феромарганцю (електрохімічний метод) представлена на рис. 10.5.

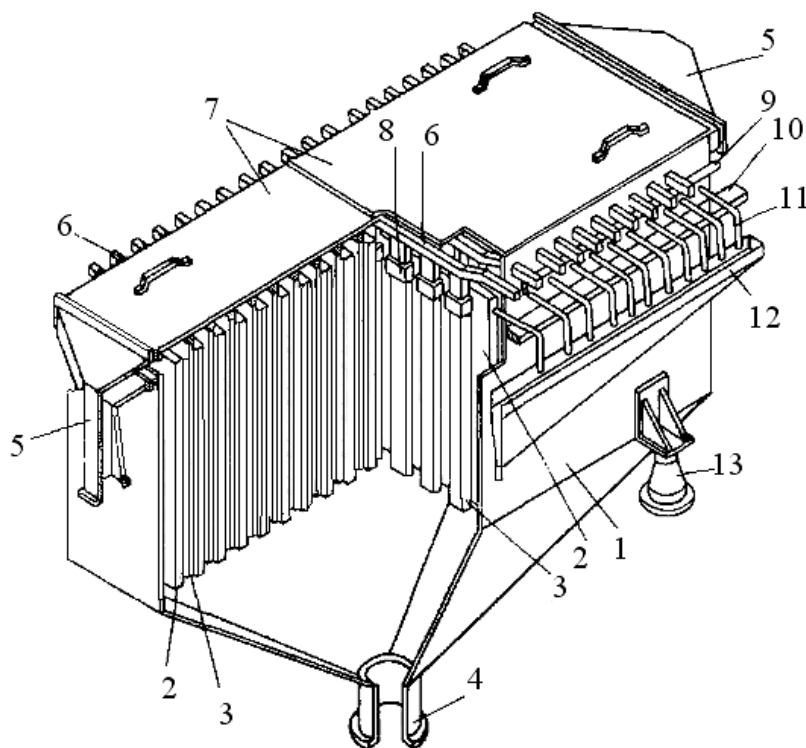


Рис. 10.5. Електролізер для одержання перманганату калію з феромарганцю: 1 — корпус; 2 — катод; 3 — анод; 4 — зливальний патрубок; 5 — коробка для відсмоктування газів; 6 — анодна штанга; 7 — відкидні кришки; 8 — закріплюючий пристрій анода; 9 — анодна шина; 10 — катодна шина; 11 — труби для відводу холодної води; 12 — збірник холодної води; 13 — ізолятор

Електролізер являє собою прямокутний сталевий корпус 1 з конічним днищем і двома відкидними кришками 7. У корпусі розміщені 26 пустотілих сталевих катодів 2, у які для охолодження розчину електроліту подають воду. Між катодами поміщені феромарганцеві литі аноди 3, закріплені на анодних штангах 6 за допомогою пристроїв 8. Холодну воду подають із однієї сторони електролізера й виводять із протилежної сторони через труби 11 у жолоб 12.

Наприкінці електролізу через штуцер 4 виводять пульпу, що містить кристали перманганату калію. Електролізні гази виділяються через короби 5, розміщені на торцевих сторонах електролізера. Електролізер працює при струмовому навантаженні 6,5—10 кА. Вихід за струмом  $\text{KMnO}_4$  близько 50 %, напруга 4,5—5,0 В.

Для промислового використання запропоновані й інші конструкції електролізерів. Представляє інтерес ультразвуковий електролізер для одержання перманганату калію окислюванням  $\text{KMnO}_4$ .

Використання ультразвукового поля дозволяє збільшити анодну щільність струму до 0,8—2,4  $\text{kA/m}^2$ , тобто в 10—15 разів більше, ніж в існуючих конструкціях електролізерів.

Ефект впливу ультразвуку на процес електрохімічного одержання перманганату калію пояснюється зниженням концентраційної поляризації на аноді й перенапруги водню, а також диспергацією та дегазацією. Вихід за струмом в даних умовах становить 90 %. Для створення ультразвукового поля в електролізері використовуються магнітострикційні перетворювачі.

Процес анодного розчинення феромарганцю можна значно інтенсифікувати шляхом використання насипних електродів. Радянськими електрохіміками розроблена конструкція біполярного електролізера з насипним електродом зі шматків феромарганцю розміром 50—100 мм. Насипний електрод розміщений між струмовідводами, розташованими в нижній і верхній частинах електролізера. Використання насипних електродів дозволяє значно скоротити трудомісткість процесу й витрату електроенергії за рахунок усунення операцій, пов'язаних з виливком анодів і їхнім кріпленням в електролізерах. Один електролізер із площею поперечного перерізу насипного електрода 0,5  $\text{m}^2$  і висотою шару засипання 0,5 м здатний замінити серію з 15 електролізерів з литими анодами.

### **Питання для самоперевірки**

1. Перелічити області застосування перманганату калію.
2. Яким чином здійснюється хімічний метод одержання перманганату калію?
3. Які два електрохімічні методи одержання перманганату калію застосовують на практиці?
4. Які реакції відбуваються при електрохімічному одержанні перманганату калію?
5. За якими умовами здійснюється електрохімічний метод одержання перманганату калію?
6. З яких матеріалів виготовляють електроди у виробництві перманганату калію?
7. Склад розчину електроліту у виробництві перманганату калію?
8. Що може бути при взаємодії перманганату калію з сульфатною кислотою?
9. Металеву пластинку розміром 10? 10 см потрібно покрити по обидва боки шаром нікелю товщиною 50 мкм. У розчині нікель знаходиться у вигляді іонів  $Ni_2^+$ . Визначити необхідний час електролізу, якщо пропускати струм силою 2,5 А. Процес проводиться в умовах, що забезпечують рівномірний розподіл нікелю по всій поверхні. Вихід за струмом 94,4 %.
10. Металевий предмет із площею поверхні 250 см<sup>2</sup> необхідно покрити шаром нікелю товщиною 0,2 мм. Скільки часу необхідно пропускати струм силою 2,8 А через розчин солі нікелю, якщо вихід за струмом 91 %?

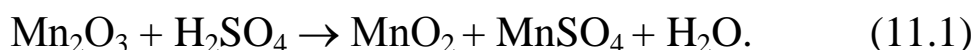
## 11. ВИРОБНИЦТВО ДІОКСИДУ МАРГАНЦЮ

### 11.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Діоксид марганцю має окисні, каталітичні й адсорбційні властивості. Завдяки своїм властивостям він знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості. Діоксид марганцю використовується як деполяризатор у сухих гальванічних елементах. Він застосовується як окислювач, адсорбент, каталізатор у хімічній, харчовій, металургійній промисловості; його використовують при одержанні марганцю, сикативів, як компонент коричневого пігменту для фарб, в аналітичній хімії.

Природний діоксид марганцю має кілька модифікацій: піролюзит, поліаліт і рамсдеєліт. Через розходження будови кристалічних решіток, розмірів кристалів, їхньої форми модифікації діоксиду марганцю істотно відрізняються за своїми властивостями. Найбільш активна так звана  $\gamma$ -модифікація (рамсдеєліт).

Хімічний діоксид марганцю одержують окислюванням сульфату або хлориду марганцю сильними окислювачами — хлоратом, перманганатом, хлором або відновленням марганцевої кислоти і її солей. Застосовується також спосіб одержання  $MnO_2$ , що включає випал природного піролюзиту при  $725\text{ }^\circ\text{C}$  з наступною обробкою отриманого  $Mn_2O_3$  сульфатною кислотою:



Недоліком цього способу є необхідність використання високосортного піролюзиту зі вмістом  $MnO_2$  не менше 87 %.

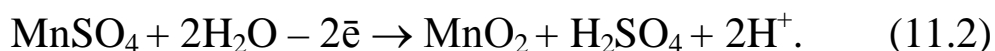
Електрохімічний метод одержання діоксиду марганцю заснований на анодному окислюванні сульфату марганцю. Як вихідна сировина в цьому випадку може бути використана практично

будь-яка марганцева руда. У промисловості звичайно використовують піролюзит і радохрозит  $\text{MnCO}_3$ .

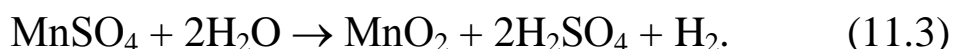
Залежно від умов електролізу можна одержувати електролітичний діоксид марганцю марок ЕДМ-1 і ЕДМ-2. ЕДМ-1 — дрібнодисперсний осад з розміром часток 1—2 мкм є гарним каталізатором, адсорбентом, окислювачем органічних сполук, але поганим деполяризатором у гальванічних елементах. ЕДМ-2, що має розмір часток у десятки міліметрів, навпаки, є гарним деполяризатором, але поганим адсорбентом і каталізатором.

## 11.2. Теоретичні основи процесу

При електрохімічному синтезі діоксиду марганцю на аноді відбувається окислювання сульфату марганцю:



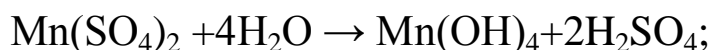
На катоді відбувається виділення водню й сумарна реакція, що протікає в електролізері, може бути описана рівнянням:



Окислювання іонів  $\text{Mn}^{2+}$  може відбуватися через ряд проміжних стадій. У сильноокислих розчинах анодне окислювання проходить у дві стадії. Спочатку  $\text{Mn}^{2+}$  окислюється до  $\text{Mn}^{3+}$ , і після повного окислювання всіх іонів  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  починається окислювання  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ . У слабокислом середовищі утворений на аноді  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , гідролізується з утворенням  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Утворення  $\text{Mn}^{4+}$  з  $\text{Mn}^{3+}$  відбувається за рахунок диспропорціонування:



При утворенні  $\text{MnO}_2$  за рахунок гідролізу  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  попередня реакція зміщується вправо:





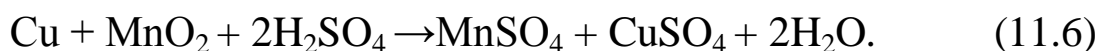
На процес електролізу й якість одержуваного діоксиду марганцю істотно впливають склад електроліту, щільність струму, матеріал електродів і температура.

### 11.3. Склад розчину електроліту

Цей фактор впливає на кристалічну структуру діоксиду марганцю. Для одержання ЕДМ-1 електролізу піддають концентровані розчини, що містять  $325 \text{ кг/м}^3 \text{ MnSO}_4$  і  $200 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Електроліз ведуть до зменшення концентрації сульфату марганцю до  $50 \text{ кг/м}^3$  і збільшення концентрації сульфатної кислоти до  $450 \text{ кг/м}^3$ . У розчинах з високою концентрацією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  гідроліз  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  уповільнений і діоксид марганцю утворюється в об'ємі електроліту у вигляді дрібнодисперсного осаду.

При одержанні ЕДМ-2 використовують більш розведені розчини:  $100 \text{ кг/м}^3 \text{ MnSO}_4$  і  $10 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . У цьому випадку за рахунок високої швидкості гідролізу  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  діоксид марганцю утворюється безпосередньо у вигляді осаду на поверхні аноду.

Наявність деяких домішок у електроліті значно впливає на процес одержання діоксиду марганцю. Так, наприклад, присутність в електроліті  $\text{P}_2\text{O}_5$  істотно знижує вихід за струмом за рахунок перетворення  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  (проміжні продукти в процесі синтезу діоксиду марганцю) у стабільний стан. При цьому сульфат тривалентного марганцю легко відновлюється на катоді, вміст в електроліті  $20 \text{ кг/м}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$  знижує вихід за струмом діоксиду марганцю до нуля. Вкрай небажана присутність у розчині електроліту іонів міді й заліза. Осаджуючись на катоді у вигляді дисперсного порошку, мідь взаємодіє із цільовим продуктом і відновлює його:



Із сульфату міді, що виходить за цією реакцією, знову утворюється металева мідь і повторюється процес відновлення  $\text{MnO}_2$ .

Вплив іонів заліза полягає в їхньому поперемінному окислюванню й відновленню на електродах. Крім того, в їхній присутності зростає поляризація анода при утворенні  $\text{MnO}_2$  і збільшується частка струму, що витрачається на побічний процес виділення кисню. Присутність у розчині електроліту  $0,05 \text{ кг/м}^3$  заліза або міді знижує вихід за струмом на 30—40 %.

#### 11.4. Електродна щільність струму

Вибір робочої щільності струму визначається сортом діоксиду марганцю, який одержують. При отриманні ЕДМ-1 використовують анодну щільність струму  $0,75 \text{ кА/м}^2$ , яка сприяє швидкому зародженню великої кількості центрів кристалізації. Крупно кришталевий діоксид марганцю ЕДМ-2 одержують при щільності струму  $0,15 \text{ кА/м}^2$ .

#### 11.5. Матеріали електродів

При одержанні діоксиду марганцю застосовують графітові, свинцеві або титанові аноди. Графітові й свинцеві аноди розраховані на одноразове використання, тому що при відділенні від них осаду  $\text{MnO}_2$  графіт руйнується, а свинець деформується. При використанні титанових анодів їх попередньо піддають обробці для зняття оксидної плівки. Підготовка анодів з титану здійснюється піскоструминною обробкою, а саме 35 %-вим розчином  $\text{HCl}$  або 3 %-вим розчином  $\text{HF}$ . Застосовується також попередня обробка анодів шляхом їх короткочасної катодної поляризації.

Використання титанових анодів не тільки вирішує проблему їхнього багаторазового використання, але й істотно підвищує



якість одержуваного діоксиду марганцю. Як приклад, в табл. 11.1 наведені дані про хімічний склад діоксиду марганцю, отриманого на титанових і графітових анодах.

*Таблиця 11.1. Хімічний склад діоксиду марганцю, отриманого на титанових і графітових анодах, % мас*

| Анод       | MnO <sub>2</sub> | Mn   | MnO  | Fe    | Pb    | Cu     | C     |
|------------|------------------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| Титановий  | 92,54            | 5,98 | 1,35 | 0,004 | 0,001 | 0,0002 | відс. |
| Графітовий | 92,12            | 5,98 | 1,52 | 0,006 | 0,002 | 0,0001 | 0,5   |

Видно, що на титановому аноді діоксид марганцю містить трохи менше домішок. Наявність вуглецю в діоксиді марганцю, який одержано на графітовому аноді, можна пояснити руйнуванням графітового аноду.

## 11.6. Температура

Температурний режим процесу електролізу визначається сортом діоксиду марганцю, який одержують. При отриманні ЕДМ-1, робочу температуру підтримують у межах 20—25 °С, при цьому процес гідролізу сульфату марганцю вповільнений і MnO<sub>2</sub> утворюється в об'ємі електроліту. Для одержання крупно кришталевого діоксиду марганцю, навпаки, температуру розчину електроліту підвищують до 93 °С. У цьому випадку гідроліз протікає швидко й продукт утворюється на поверхні анода.

## 11.7. Взаємозв'язок умов електролізу й властивостей ЕДМ

Зміна умов електролізу істотно впливає на властивості продукту, який одержують. Підтримуючи певний склад розчину, щільність струму, температуру можна одержувати діоксид марганцю із заздалегідь заданими властивостями.

На рис. 11.1 представлена залежність активності діоксиду марганцю (ЕДМ-1), отриманого з електроліту з різною концентрацією сульфатної кислоти й сульфату марганцю.

Видно, що концентрація сульфатної кислоти в електроліті в певному інтервалі сприяє збільшенню каталітичної активності діоксиду марганцю. Підвищення концентрації  $\text{MnSO}_4$  збільшує його каталітичну активність.

Каталітичні властивості діоксиду марганцю сильно залежать від температури електроліту. Так, підвищення її від 10 до 70 °С, зменшує каталітичну активність ЕДМ-1 більш, ніж у два рази.

Якість ЕДМ-2 залежить від анодної щільності струму, температури й природи марганцевої солі.

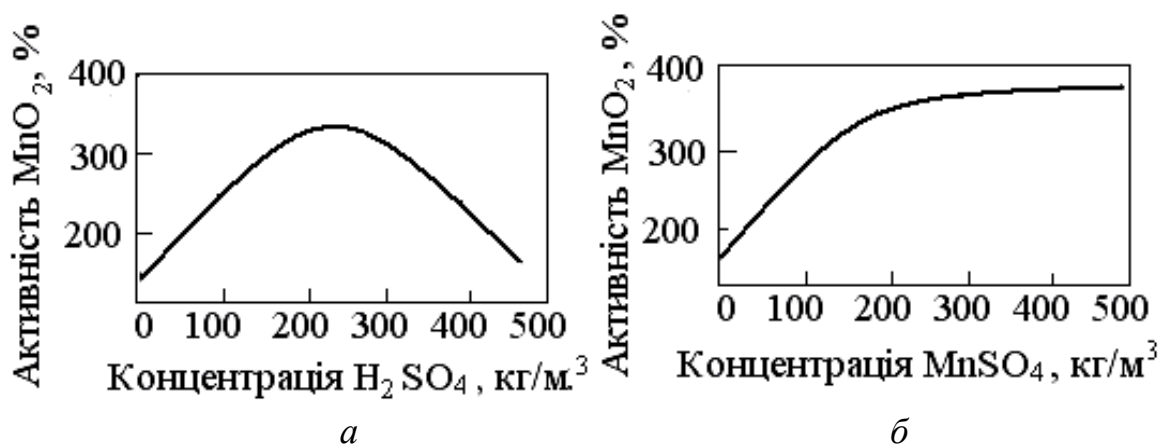


Рис. 11.1. Залежність активності отриманого діоксиду марганцю (відсоток від активності стандартного зразка) від концентрації: *а* — сульфату марганцю при вмісті  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200  $\text{кг/м}^3$ ; *б* — сульфатної кислоти при вмісті  $\text{MnSO}_4$  400  $\text{кг/м}^3$

Зниження анодної щільності струму, підвищення температури й заміна сульфатного електроліту на хлоридний поліпшує властивості ЕДМ-2 при використанні його як деполяризатор у сухих гальванічних елементах.

## **11.8. Технологічна схема виробництва діоксиду марганцю**

Технологічна схема виробництва електролітичного діоксиду марганцю містить наступні стадії: переробка марганцевої руди, готування розчину електроліту, електроліз, просочення й сушіння готового продукту.

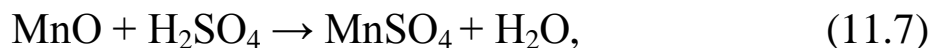
### **11.8.1. Переробка марганцевої руди**

Як вихідна сировина для виробництва діоксиду марганцю використовують збагачену руду, що містить 40 % марганцю. Руду піддають відновленню вугіллям, воднем або азотоводною сумішшю. При використанні в якості відновлювача, з вугілля готують шихту, що містить 90 % руди й 10 % вугілля, що потім прожарюють у печах відбудовного випалу при температурі 700 °С. У результаті випалу, діоксид марганцю відновлюється до оксиду  $MnO$ , який направляється на вилуговування.

### **11.8.2. Готування розчину електроліту**

Вилуговування оксиду марганцю здійснюється кислим відпрацьованим розчином електроліту, у який для заповнення втрат виробництва додають сульфатну кислоту. Відпрацьований розчин електроліту при одержанні ЕДМ-1 містить до 450 кг/м<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  і 50 кг/м<sup>3</sup>  $MnO_4$ , при одержанні ЕДМ-2 до 20 кг/м<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  і близько 80 кг/м<sup>3</sup>  $MnSO_4$ .

Розчинення збагаченої руди проводять при 85 °С у спеціальних апаратах — агітаторах типу «Пачук». При розчиненні паралельно з утворенням  $MnO_4$  за реакцією:



у розчин переходять домішки заліза, міді, нікелю, кобальту й ін.

Тому отриманий розчин піддають очищенню шляхом нейтралізації залишкової кислотності надлишком оксиду марганцю й вапняним молоком і введенням у розчин діоксиду марганцю й сульфідів натрію або барію. Домішки заліза окислюються діоксидом марганцю до  $\text{Fe}^{3+}$  і осаджуються при  $\text{pH} = 2,4$ . Домішки в яких більше електропозитивних металів (Cu, Co, Ni і ін.) осаджуються у вигляді сульфідів. Після осадження домішок від розчину відокремлюють тверду фазу й направляють його в бак, у який при охолодженні й перемішуванні додають сульфатну кислоту.

### 11.8.3. Електроліз

При одержанні ЕДМ-2 електроліз ведуть до зменшення концентрації  $\text{MnSO}_4$  у розчині електроліту до  $80 \text{ кг/м}^3$  і збільшення вмісту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $25 \text{ кг/м}^3$ . Анодна щільність струму на початку електролізу становить  $0,15 \text{ кА/м}^2$  і в міру осадження ЕДМ-2 на аноді через збільшення його поверхні знижується. Щільність струму на катоді залишається постійною й становить  $0,15 \text{ кА/м}^2$ . Для зменшення тепловтрат і випару води з електроліту, останній заливають зверху лляним маслом або парафіном. По закінченні електролізу аноди вилучають із електролізера й відокремлюють від них ЕДМ-2.

Витрата графіту становить близько 28 кг на кожну тонну одержуваного  $\text{MnO}_2$ , витрата свинцю —  $20 \text{ кг/т MnO}_2$ . Питомі витрати електроенергії на одержання ЕДМ-2 становлять близько  $2100 \text{ кВт}\cdot\text{год./т MnO}_2$ . При одержанні ЕДМ-1 продукт осаджується на дні електролізера. У процесі електролізу через збільшення електропровідності розчину електроліту з підвищенням концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , напруга знижується від 3,7 до 3,2 В. Електроліз ведуть при щільності струму на аноді  $0,75 \text{ кА/м}^2$  і  $1,1 \text{ кА/м}^2$  на катоді.

### 11.8.4. Промивання й сушіння готового продукту

Вилучені з електролізера графітові анодні стрижні з осадом ЕДМ-2 подрібнюють у дробарці й направляють до металургійної осадкової машини для відділення графіту. При використанні свинцевих анодів, свинець після зняття діоксиду марганцю направляється на переплавлення для виготовлення нових анодів. Титанові аноди після депасивації використовують повторно.

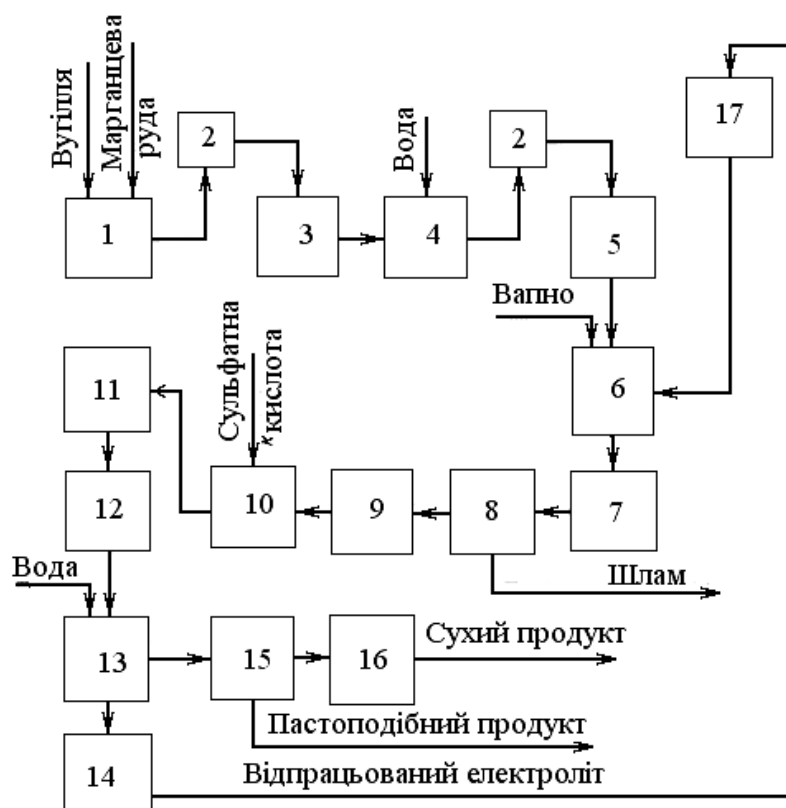


Рис. 11.2. Технологічна схема виробництва ЕДМ-1: 1 — змішувач; 2 — елеватор; 3 — піч для відновлення; 4 — бак для загартування відновленої руди водою; 5 — кульовий млин; 6 — апарат для вилуговування руди; 7 — прийомний бак; 8 — фільтр-прес; 9 — прийомний бак для фільтрату; 10 — бак для готування електроліту; 11 — напірний бак; 12 — електролізер; 13 — центрифуга; 14 — бак для відпрацьованого електроліту; 15 — транспортер; 16 — сушарка; 17 — напірний бак відпрацьованого електроліту

Відділені від анодів шматки розмелюють, промивають і сушать. При одержанні ЕДМ-1 розчин електроліту з осадом виводять із електролізера й центрифугують, при цьому маточний розчин направляють на вилуговування руди, а діоксид марганцю після промивання передають на сушіння.

Сушіння ЕДМ-1 здійснюють при температурі не вище 100 °С, тому що при більше високих температурах буде мати місце перехід діоксиду марганцю з активної в неактивну форму. ЕДМ-2 сушать у барабанній сушарці й направляють на розфасовку. Потокова схема виробництва оксиду марганцю марки ЕДМ-1 наведена на рис. 11.2.

Вихідні компоненти сировини вугілля і марганцеву руду подають у змішувач 1, звідки елеватором 2 транспортують в піч 3, де відбувається процес відновлення.

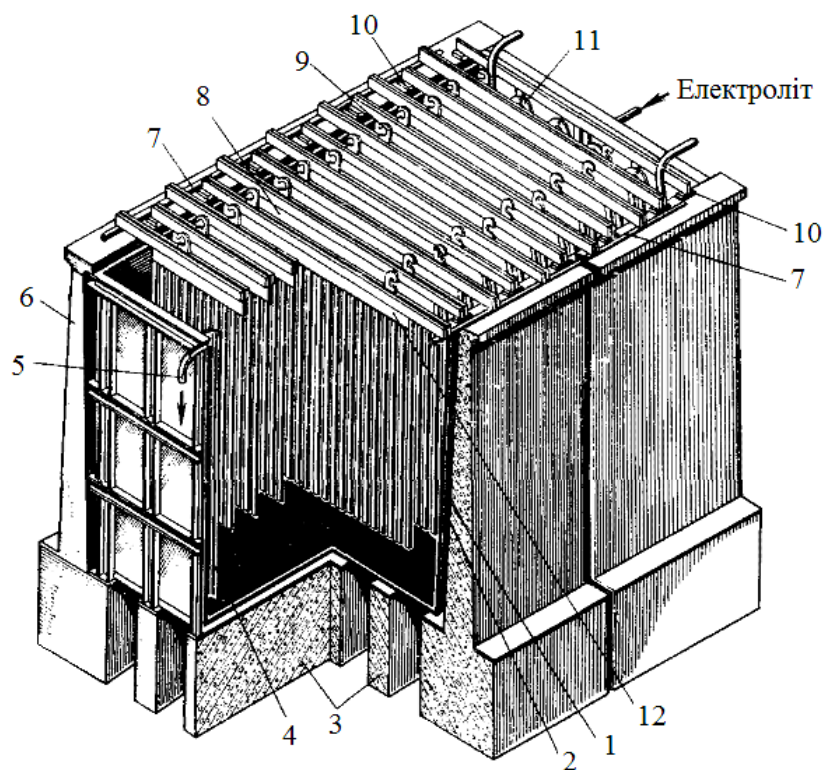
### 11.9. Конструкція електролізерів

Сучасні електролізери для одержання діоксиду марганцю розраховані на навантаження 20 кА. На рис. 11.3, як приклад, показана одна з конструкцій електролізера.

Електролізер являє собою прямокутний корпус 1 з вуглецевої сталі, що зовні покритий шаром теплоізоляції, а зсередини гумований. У корпусі розміщені катодні 8 і анодні 12 рами з електродами. В електролізері встановлено 50 анодів і 51 катод. В середині корпуса з торців розміщені підігрівники 11 зі свинцевих труб, у які подають пару. Для електролізерів з навантаженням 20 кА підігрів електроліту необхідний тільки в період пуску. Електроліт підводять із однієї торцевої частини електролізера й виводять із іншої.

При одержанні діоксиду марганцю необхідно дотримуватись вимог правил безпеки при експлуатації устаткування, що має струмопровідні частини. У даному процесі, як і при одер-

жанні  $\text{KMnO}_4$ , необхідно враховувати токсичність марганцевого пилу, що може утворюватися при розмелі руди, подрібненні й сушінні діоксиду марганцю. Розмел марганцевої руди варто робити тільки в млинах мокрого типу.



*Рис. 11.3.* Електролізер для одержання діоксиду марганцю: 1 — сталевий корпус; 2 — гумоване покриття; 3 — бетонний фундамент; 4 — переливний пристрій; 5 — зливальний штуцер; 6 — опорні проміжні стійки; 7 — проміжні шини (анодна й катодна); 8 — катодна рама; 9 — гачок для підйому штанг кран-балкою; 10 — ізолюючі бруски; 11 — підігрівник; 12 — анодна рама

### **Питання для самоперевірки**

1. Які методи одержання діоксиду марганцю Вам відомі?
2. Для чого використовується діоксид марганцю?
3. Які природні модифікації діоксиду марганцю Ви знаєте?

4. Напишіть хімічні реакції одержання діоксиду марганцю електролізним методом.
5. Який склад розчину електроліту застосовують при одержанні діоксиду марганцю?
6. Поясніть вплив домішок на процес електролізу.
7. Які матеріали застосовують для виготовлення електродів?
8. Чи впливає температура на електрохімічний процес одержання діоксиду марганцю?
9. Що таке ЕДМ-1 та ЕДМ-2?
10. Як здійснюється переробка марганцевої руди?
11. Яким чином готують розчин електроліту?
12. Показники роботи електролізера при виробництві діоксиду марганцю.
13. Яким чином здійснюють промивання і сушіння готового продукту?
14. Які сучасні електролізери застосовують для виробництва діоксиду марганцю?
15. Яким чином запобігати негативного впливу марганцевої руди на організм обслуговуючого персоналу?
16. Металеву пластинку розміром 10? 10 см потрібно покрити по обидва боки шаром нікелю товщиною 50 мкм. У розчині нікель знаходиться у вигляді іонів  $Ni_2^+$ . Визначити необхідний час електролізу, якщо пропускати струм силою 2,5 А. Процес проводиться в умовах, що забезпечують рівномірний розподіл нікелю по всій поверхні. Вихід за струмом 94,4 %.
17. Металевий предмет із площею поверхні 250 см<sup>2</sup> необхідно покрити шаром нікелю товщиною 0,2 мм. Скільки часу буде потрібно пропускати струм силою 2,8 А через розчин солі нікелю, якщо вихід за струмом 91 %?



## 12. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОКСИДАНТІВ

Водну суміш хлору, діоксиду хлору й озону, яку одержують за спеціальною електрохімічною технологією, називають оксидантами, які призначені для знезаражування питної води, промислових і побутових стічних вод, води плавальних басейнів. Оксиданти мають перевагу у порівнянні як з хлором так і перед іншими дезінфектантами.

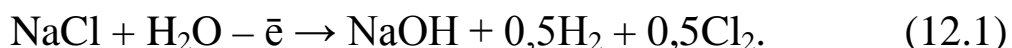
Хлор як отруйна речовина представляє велику небезпеку в процесі його виробництва, перевезення, зберігання і застосування. Одним з недоліків хлорування води є утворення галогенових сполук, більшу частину яких становлять тригалометани (ТГМ), а саме: хлороформ, дихлорбромметан, дибромхлорметан і бромоформ.

Процес утворення тригалометанів розтягнутий у часі до декількох десятків годин, а їхня кількість тим більше, чим вище рН води. Застосування гіпохлориту натрію або кальцію для дезінфекції води збільшує ймовірність утворення тригалометанів. Побічні продукти озонування представляють набагато більшу небезпеку, ніж продукти хлорування. Озон утворює альдегіди, кетони, органічні кислоти, тригалометани, бромати, пероксиди, бромуксусну кислоту.

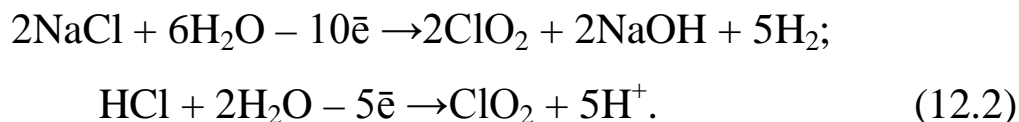
Озон розщеплює органічні сполуки на фрагменти, які слугують живильним середовищем для мікроорганізмів. Діоксид хлору утворює хлорати і хлорити, псує смак води. Його необхідно одержувати на місці застосування і він відноситься до легкозаймистих речовин.

## 12.1. Теоретичні основи електрохімічного одержання сушімі оксидантів

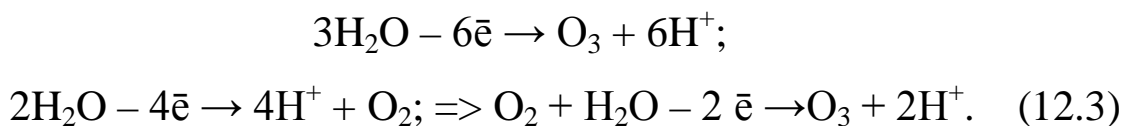
В електрохімічному реакторі при переробці повареної солі виділяється молекулярний хлор й утворюється гідроксид натрію:



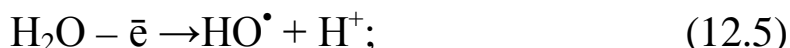
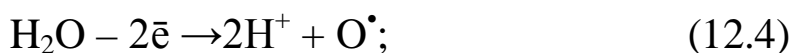
Одночасно протікають реакції синтезу діоксиду хлору безпосередньо із сольового розчину, а також із соляної кислоти, що утворюється при розчиненні молекулярного хлору в прианодному середовищі ( $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$ ):



В анодній камері утворюється озон за реакціями:



З невеликим виходом за струмом протікають реакції утворення сполук активного кисню:



Водний розчин оксидантів являє собою безбарвну прозору рідину із  $\text{pH} = 2,5 \pm 0,5$  та запахом хлору. Основною діючою антимікробною речовиною в розчині оксидантів є хлорноватиста кислота ( $\text{HClO}$ ), що утворюється при взаємодії хлору з водою, а також розчинений хлор і діоксид хлору. Ці речовини становлять більше 98 % всіх речовин в розчині оксидантів при їхній загальній концентрації  $1 \text{ г/дм}^3$ .

## 12.2. Технологічна схема і обладнання установки електрохімічного одержання оксидантів «Аквахлор»

На установках «Аквахлор» відбувається електрохімічний синтез вологої газоподібної суміші оксидантів — хлору, діоксиду хлору й озону з водного розчину хлориду натрію концентрацією 200—250 г/дм<sup>3</sup> під тиском у діафрагменних модульних електрохімічних елементах, кожний з яких є окремою коміркою електрохімічного реактора. На рис. 12.1 наведена принципова блок-схема одержання оксидантів на установці «Аквахлор».

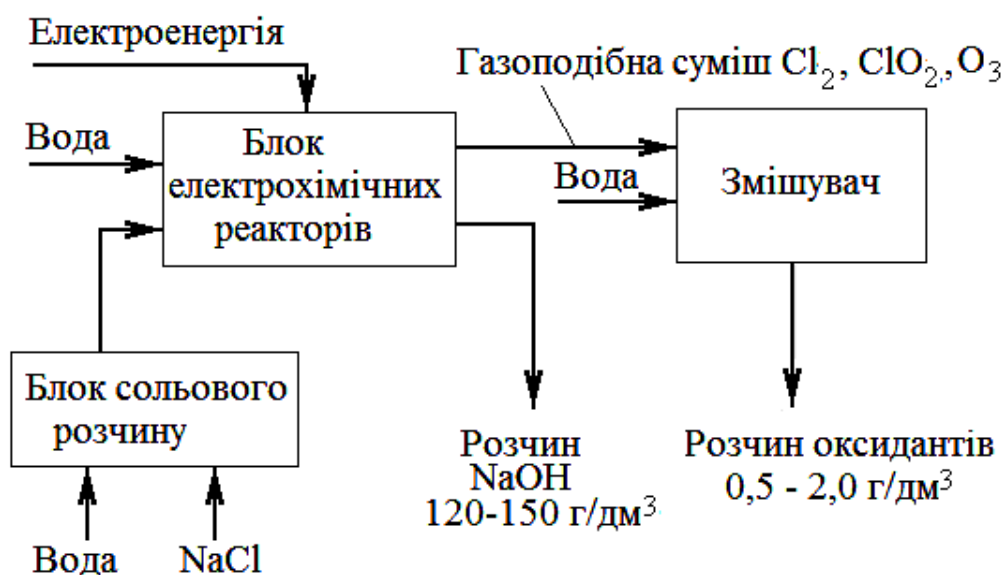


Рис. 12.1. Принципова блок-схема одержання розчину оксидантів на установці «Аквахлор»

Установка включає блок виготовлення сольового розчину NaCl, блок електрохімічних реакторів, в якому утворюються розчин NaOH та волога газоподібна суміш оксидантів, яка в ежекторному змішувачеві розчиняється в чистій воді. Втрата солі на виготовлення оксидантів складає 2 кг/кг. В установці застосований імпульсний випрямляч, стабілізований за струмом.

Газоподібна суміш оксидантів, синтезована в установці «Аквахлор», складається з молекулярного хлору (90—95 %), діоксиду хлору (3—7 %) і озону (0,5—3,0 %). Також у газоподібній суміші оксидантів утримується 0,5—1,5 % синглетного кисню й мікрокрапельки вологи з гідропероксидними й хлоркисневими оксидантами — продуктами електрохімічних реакцій в анодній камері. Остання працює при підвищеному тиску і має керамічну діафрагму.

В анодні камери електрохімічного реактора установки під тиском подається розчин хлориду натрію. Завдяки особливостям конструкції електрохімічних елементів, при перепаді тиску на діафрагмі від 0,05 до 0,1 МПа здійснюється електродифузійний відбір іонів натрію й води через керамічну діафрагму, у результаті чого відбувається поділ розчину хлориду натрію на газоподібні продукти, що видаляються з анодної камери, й розчин гідроксиду натрію концентрацією 120—150 г/дм<sup>3</sup>, що утворюється в катодній камері. Отримані в анодній камері газоподібні оксиданти разом з мікрокрапельками води, які містять синглетний кисень, пероксид водню, надходять в ежекторний змішувач установки, де розчиняються в воді в межах від 0,5 до 2,0 г/дм<sup>3</sup>. У катодних камерах, крім розчину гідроксиду натрію, утворюється водень із розрахунку 1,4 г на 100 г газоподібних оксидантів. Для одержання 1 кг оксидантів в установках «Аквахлор» витрачається 2 кВт·год. електроенергії.

Установки «Аквахлор» виробляються у двох модифікаціях: «Аквахлор-100» і «Аквахлор-500» продуктивністю 100 і 500 г/год. оксидантів, або відповідно 100 і 500 дм<sup>3</sup>/год.

Безпечна експлуатація установок «Аквахлор» і відсутність ризику отруєння обслуговуючого персоналу й навколишнього середовища неконтрольованим викидом хлору гарантовані малим об'ємом газоподібних оксидантів (менше 200 мл), які під тиском близько 0,1 МПа під час роботи установки протікають по трубопроводу всередині установки через регулятор тиску газу й надхо-

дять в ежекторний змішувач, де розчиняються у невеликому об'ємі оброблюваної води, перетворюючись у такий спосіб в аналог хлорної води.

Технічні характеристики установок «Аквахлор»\* надано в табл. 12.1.

Таблиця 12.1. Технічні характеристики установок «Аквахлор»\*\*

| Найменування показників   | «Аквахлор-100» | «Аквахлор-500» |
|---|----------------|----------------|
| Продуктивність за сумішшю оксидантів, г/год.  | 100            | 500            |
| Продуктивність за водним концентратом оксидантів 1,0—1,5 г/дм <sup>3</sup> в розчині, дм <sup>3</sup> /год. | 70—100         | 500            |
| Витрата повареної солі, г/год.  | 250—300        | —              |
| Концентрація робочого розчину NaCl, г/дм <sup>3</sup>   | 250—300        | —              |
| Загальна номінальна сила струму, А  | 34—35          | 25             |
| Загальна напруга на електродах, В   | 18—20          | 38             |
| Кількість реакторів, штук   | 4              | —              |
| Електрична потужність, яка споживається Вт, не більше   | 800            | 2000           |
| Вага, не більше, кг   | 50             | 59,5           |
| Вага автоподачі сольового розчину, кг   | 30             | 22             |
| Вага реакторів, кг  | 12             | 33             |
| Вага блоку живлення, кг   | 3,8            | 3              |
| Габаритні розміри, мм   |                |                |
| Блоку автоподачі сольового розчину  | 673?303?708    | 665?400?620    |
| Блоку електрохімічних реакторів   | 303?306?708    | 700?400?490    |
| Блоку живлення  | 290?145?115    | 300?185?110    |

\* Авторами технології «Аквахлор» є Бахир В. М., Прилуцкий В. І., Битючков О. П., Долгополов В. І., Задорожний Ю. Г., Шомовська Н. Ю., Ізмайлов М. Г., Симонов А. В., Алексеєва А. В., Ланина С. Я., Паничева С. А., Саримова Н. Г. (Росія).

\*\* За матеріалами робіт Бахира В. М.

Розчин оксидантів, отриманий на установках «Аквахлор», змішують із водою, яку потрібно дезінфікувати, в пропорції, що забезпечує початковий заданий рівень вмісту оксидантів відповідно до технології обробки води вільним хлором. При цьому гідропероксидні сполуки, озон і діоксид хлору вступають у реакції взаємодії з речовинами, що втримуються у воді, і розпадаються протягом перших 5—10 хвилин.

Розчин гідроксиду натрію (каустичної соди) доцільно використовувати для готування розчинів коагулянтів, а також у якості ефективного миючого засобу.

Водень, що утворюється при одержанні розчину оксидантів, передається по окремому трубопроводі за межі приміщення для розсіювання в атмосфері.

Електрохімічний реактор являє собою апарат, виконаний у вигляді блока гідравлічно паралельно сполучених проточних електролітичних модульних елементів. Анодна та катодна камери реактора мають циркуляційні контури.

Контур анодної камери оснащений регулятором тиску. Гази, що утворюються в процесі електролізу, захоплюють рідину вгору, в простір, де відбувається відокремлення газу від рідини. Тиск в анодній камері реактора вище, ніж в катодній на 0,05—0,08 МПа. Це необхідно, щоб попередити проникнення гідроксид-іонів з катодної камери в анодну і за рахунок цього підвищити вихід за струмом хлор-газу.

Іони натрію разом з молекулами води під дією перепаду тиску та за рахунок електродифузійного переносу проникають з анодної камери через діафрагму в катодну камеру. В катодній камері утворюється концентрований розчин лугу з  $\text{pH} \geq 13$ . Залишок цього розчину відділяється з катодного циркуляційного контуру разом з воднем. Сіль  $\text{NaCl}$ , що знаходиться у виді розчину 100—200 г/дм<sup>3</sup>, втрачається в катодній камері, в яку вона потрапляє шляхом дифузії через діафрагму. Ступінь розкладання солі

сягає 95—98 % завдяки тому, що анодний процес проходить в кислому середовищі під підвищеним тиском. Кожна комірка електrolізера працює при напрузі 4—5 В і силі струму 20—35 А.

### **Питання для самоперевірки**

1. Склад електрохімічних оксидантів.
2. Переваги електрохімічних оксидантів у порівнянні з іншими дезінфектантами.
3. Які небезпечні речовини утворюються при хлоруванні води?
4. Які небезпечні речовини утворюються при озонуванні води?
5. За якими реакціями відбувається розчин електрохімічних оксидантів?
6. Намалюйте блок-схему одержання електрохімічних оксидантів.
7. Яким чином забезпечується безпечна експлуатація установок «Аквахлор»?
8. Назвіть технічні характеристики установок «Аквахлор».

### **13. ТЕХНОЛОГІЯ ДИТІОНІТУ НАТРІЮ Й ГІДРОКСИЛАМІНУ, ПЕРБОРАТУ ТА ПЕРОКСОБОРАТУ НАТРІЮ, ГЕКСАЦІАНОФЕРАТУ [III] КАЛІЮ**

#### **13.1. Одержання дитіоніту натрію й гідроксиламіну**

##### ***13.1.1. Властивості й застосування дитіоніту натрію та гідроксиламіну***

Дитіоніт натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  є сильним відновником, що окислюється на повітрі. Його застосовують при фарбуванні й витравному способі друкування тканин, як поглинач кисню в газовому аналізі та в аналітичній хімії. Крім того, дитіоніт натрію використовують в харчовій і фармацевтичній промисловості.

Одержують  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  хімічним та електрохімічним методами. За хімічним методом дитіоніт натрію отримують шляхом взаємодії цинкового пилу з діоксидом сірки, сірчистою кислотою або розчином сульфіту натрію з наступною взаємодією  $\text{Zn}_2\text{O}_4$  з карбонатом натрію.

Гідроксиламін  $\text{NH}_2\text{OH}$  також є сильним відновником, в той же час проявляє окисні властивості при взаємодії зі сполуками  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ti(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{Hg}$ ; з рядом кислот утворює солі, наприклад, хлорид  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  і сульфат  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  гідроксиламонію. Температура плавлення гідроксиламіну  $32\text{ }^\circ\text{C}$ , температура розкладання вище  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Гідроксиламін розчинний у воді, метанолі, етанолі, гігроскопічний.

Гідроксиламін використовується в процесах органічного синтезу, наприклад, у виробництві капролактаму, в аналітичній хімії, у фотографії.



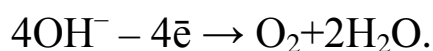
### 13.1.2. Технологія дитіоніту натрію

Дитіоніт натрію одержують в електролізері з катіонообмінною мембраною й з електродами, виготовленими з нержавіючої сталі. Катодну камеру заповнюють 8 %-вим водним розчином діоксиду сірки, а анодну — розчином гідроксиду натрію з концентрацією 2 кмоль/м<sup>3</sup>.

У процесі електролізу на катоді відбувається відновлення діоксиду сірки:



На аноді виділяється кисень:

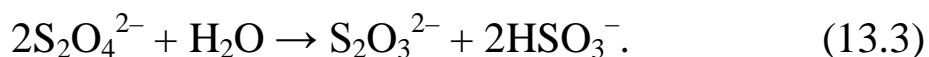


Іони натрію з анодної камери електролізера переходять через катіонообмінну мембрану в католіт, створюючи з іонами  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  дитіоніт натрію.

Сумарний процес в електролізері може бути виражений наступним рівнянням:



З метою підтримки стабільного потенціалу катода шляхом виключення збідніння прикатодного шару діоксидом сірки необхідно інтенсивно перемішувати розчин. Побічним процесом при електросинтезі  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  є реакція гідролізу дитіоніт-іона в об'ємі електроліту:



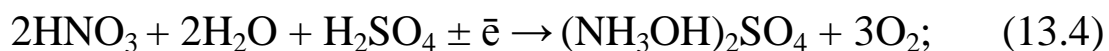
Для зменшення втрат виходу за струмом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  за рахунок гідролізу електроліз ведуть при великому відношенні поверхні катода до об'єму католіту (1500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>). Цей прийом забезпечує значне перевищення швидкості утворення іонів дитіоніту на катоді над швидкістю його гідролізу в об'ємі електроліту.

Визначення оптимальних температур розчину електроліту, його рН, концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  у католіті, допустимої концентрації іонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  також здійснюється з урахуванням співвідношення швидкостей утворення й розкладання дитіоніту натрію. Встановлено, що збільшення температури розчину від 10 до 28 °С підвищує швидкість розкладання  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 5 разів; збільшення рН католіту від 0,75 до 6,0 при щільності струму 0,4  $\text{кА/м}^2$  зменшує вихід за струмом приблизно на 58 %. При кінцевій концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  у католіті 52  $\text{кг/м}^3$  вихід за струмом може досягати 72 %.

Існує також спосіб одержання дитіоніту натрію одночасно із хлором в електролізері з катіонообмінною мембраною. Як анод використовують ОРТА (окиснорутенієвий титановий анод), а катод виготовляють із нержавіючої сталі. Через анодну камеру електролізера циркулюють розчин  $\text{NaCl}$ , а в катодну камеру подають діоксид сірки. На аноді утворюється хлор, а на катоді дитіоніт натрію. При підтримці рН католіту в межах 6—8 і при катодній щільності струму 0,3  $\text{кА/м}^2$  вихід за струмом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  становить 60 %.

### 13.1.3. Технологія гідроксиламіну

Метод одержання гідроксиламіну заснований на відновленні азотної кислоти в сірчаноокислому або соляноокислому середовищі в електролізерах із ртутним катодом. Сумарні процеси, що протікають в електролізері, можуть бути виражені наступними рівняннями:



При електролізі в розчині сульфатної кислоти анод виготовляють із платини або діоксиду свинцю; при застосуванні соляної кислоти анодом є графіт. З метою запобігання втрат гідроксил-

аміну через його окислювання на аноді, останній відокремлюють від катода пористою діафрагмою.

Вихід за струмом гідроксиламіну в процесі електролізу залежить від концентрації азотної кислоти, фонові кислоти до температури електроліту. Збільшення катодної щільності струму до  $7 \text{ кА/м}^2$  практично не впливає на вихід за струмом гідроксиламіну. Максимальний вихід за струмом спостерігається при концентрації азотної кислоти  $80 \text{ кг/м}^3$ .

Практично при одержанні сульфату гідроксиламіну підтримують наступні умови електролізу: катодна щільність струму  $4,5 \text{ кА/м}^2$ , температура католіту  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрація  $\text{HNO}_3$   $70 \text{ кг/м}^3$ , концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $250 \text{ кг/м}^3$ . При цьому вихід за струмом досягає  $90 \%$ , а витрата електроенергії становить  $18 \text{ кВт}\cdot\text{год./кг}$   $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ .

Отриманий в електролізері розчин солі гідроксиламіну подають на випарку під вакуумом. Упарений розчин охолоджують і направляють у кристалізатор, у якому виділяють кристали продукту. Маточний розчин із кристалізатора насичують азотною й відповідною фонові кислотою й знову подають на електроліз.

Відомий спосіб одержання гідроксиламіну шляхом відновлення оксиду азоту на платиновому електроді:



На аноді відбувається окислювання водню з утворенням протонів. Сумарна реакція в електролізері може бути виражена наступним рівнянням:



Вихід за струмом гідроксиламіну в цьому процесі залежить від потенціалу платинового електрода. Так, наприклад, при відновленні оксиду азоту в сульфатній кислоті з концентрацією  $6 \text{ кмоль/м}^3$  при температурі  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и потенціалі  $0,15 \text{ В}$  вихід за струмом становить  $78,2 \%$ , а при  $0,25 \text{ В}$  — усього  $30,1 \%$ .

## **13.2. Технологія перборату натрію тетрагідрату**

### **13.2.1. Властивості й застосування перборату натрію тетрагідрату**

Перборат натрію тетрагідрат  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  становить значний інтерес для практичного використання як м'який окислювач. При нагріванні вище  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ця сполука зневоднюється й розкладається. Розчиняється у воді й гліцерині.

Перборат натрію тетрагідрат широко застосовується при відбілюванні вовни та шовку. Він є компонентом деяких побутових пральних порошків, його використовують як дезінфікуючий засіб, додають у зубні порошки й косметичні засоби.

Одержують перборат натрію тетрагідрат електрохімічним або хімічним методами. При хімічному методі одержання  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  утворюється в результаті взаємодії тетраборату натрію  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (або  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) з карбонатом натрію й пероксидом водню або при взаємодії  $\text{NaBO}_2$  з  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

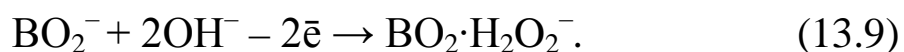
Електрохімічний метод одержання перборату натрію тетрагідрату заснований на електролізі розчину, що містить тетраборат натрію, карбонат і гідрокарбонат натрію.

### **13.2.2. Теоретичні основи технології перборату натрію тетрагідрату**

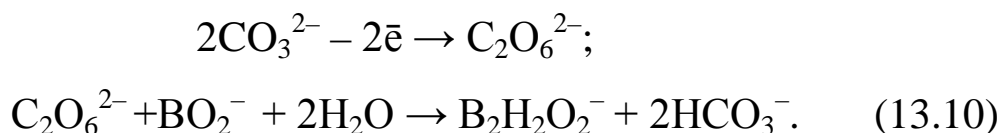
У лужному розчині тетраборат натрію взаємодіє з гідроксидом натрію, утворюючи моноборат натрію:



У процесі електролізу на аноді відбувається окислювання іонів  $\text{BO}_2^-$  у відповідності з наступною сумарною реакцією:

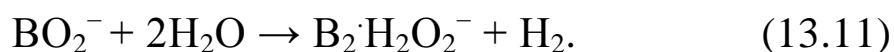


Процес окислювання іонів моноборату може протікати через стадію утворення радикалів  $\text{OH}^-$  і  $\text{VO}_2^-$  або через стадію окислювання на аноді карбонату в пероксокарбонат з наступною взаємодією іонів  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$  з іонами моноборату:



При відсутності в розчині електроліту іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  перборат натрію не утворюється. Тому другий механізм окислювання іонів  $\text{VO}_2^-$  до  $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$  найбільш ймовірний.

На катоді відбувається виділення водню, і процес в електролізері може бути виражений наступним сумарним рівнянням:



### 13.2.3. Умови електролізу

Електросинтез перборату натрію реалізується при високому позитивному потенціалі, тому як анод використовують платину або титан, покритий платиною. Катод виготовляють із вуглецевої або нержавіючої сталі або з нікелю.

Високий позитивний потенціал анода вимагає високу анодну щільність струму. На практиці анодна щільність струму становить 6 кА/м<sup>2</sup>.

Електроліз проводять при зниженій температурі (11 °С), що сприяє зростанню перенапруги кисню й зменшенню частки струму, яка затрачується на виділення кисню. Крім того, знижена температура підвищує стійкість перборату натрію.

### 13.2.4. Склад розчину електроліту

На електроліз подають розчин, що містить (кг/м<sup>3</sup>): 10—15 NaBO<sub>2</sub>; 10—15 NaHCO<sub>3</sub>; 120—130 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,1—0,3 MgSiO<sub>3</sub>; 0,2 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і 0,5—0,7 активного кисню. Додавання дихромату натрію запобігає відновленню перборату на катоді, введення силікату магнію стабілізує розчин перборату натрію.

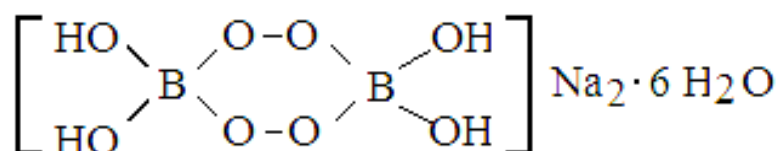
### 13.2.5. Технологічна схема виробництва

Розчин електроліту подають в електролізер, що містить пакет електродів з анодів, що чергуються, і катодів. Вихід за струмом NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O становить 60—70 %, витрата електроенергії — близько 3800 кВт·год./т перборату, витрата платини 1,2—1,5 г/т NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O.

З електролізера виводять розчин, що містить 10—12 кг/м<sup>3</sup> перборату натрію. Отриманий розчин охолоджують і направляють у кристалізатор, де NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O осаджується у вигляді білих кристалів. Кристали перборату відокремлюють на центрифугі від маточного розчину, сушать і упаковують. Маточний розчин передають на вузол готування розчину електроліту.

## 13.3. Технологія пероксоборату натрію

Пероксоборат натрію є досить стійкою сполукою зі складною структурою:

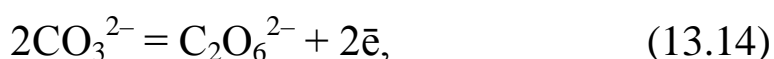


Ця сполука знаходить широке застосування як окислювач і відбілювач завдяки високому вмісту (10,4 мас. %) активного кисню. Створюючи в розчині слабколужне середовище, вона не руйнує тканини в процесі відбілювання, тому її можна застосовувати для обробки будь-яких тканин. Пероксоборат натрію додають у кількості 10—25 мас. % до побутових пральних порошків. Основним недоліком продукту є висока вартість, що пов'язана з використанням для його виробництва дорогої сировини — сполук бору.

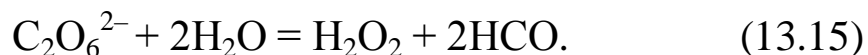
Пероксоборат натрію одержують електрохімічним і хімічним способами. Хімічні способи одержання засновані на взаємодії  $\text{H}_2\text{O}_2$  і метабората натрію, що отримують розкладанням сировини, яка містить сполуки бору (буру, борат кальцію):



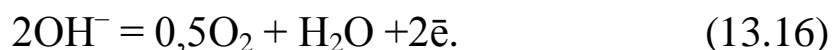
Одержання пероксоборату натрію електрохімічним способом засновано на реакції метабората натрію з пероксидом водню, які утворюються в розчині в результаті послідовного протікання електрохімічної й хімічної реакції. Можна вважати встановленим, що первинною анодною реакцією, яка призводить в кінцевому підсумку до створення цільового продукту, є анодне окислювання карбонат-іона:



який гідролізується з утворенням  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Побічним анодним процесом є виділення кисню:



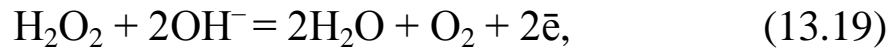
Пероксид водню, що одержується, витрачається на утворення іона  $\text{BO}_3^-$  в розчині:



на хімічне розкладання:



на анодне окислювання:



й катодне відновлення:



До складу електроліту для одержання пероксоборату натрію входять компоненти (у г/дм<sup>3</sup>): 10—15 NaBO<sub>2</sub>, 10—15 NaHCO<sub>3</sub>, 120—130 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,3 MgSiO<sub>3</sub> і 0,5—0,7 активного кисню.

Температура електроліту 10—12 °С, анодна щільність струму 0,4—0,8 А/см<sup>2</sup>. Як анодний матеріал застосовується платина, катодний — вуглецева сталь, нікель або сталь 12?18Н10Т. Вихід за струмом істотно залежить від способу виготовлення платинового анода.

Технологічна схема процесу показана на рис. 13.1.

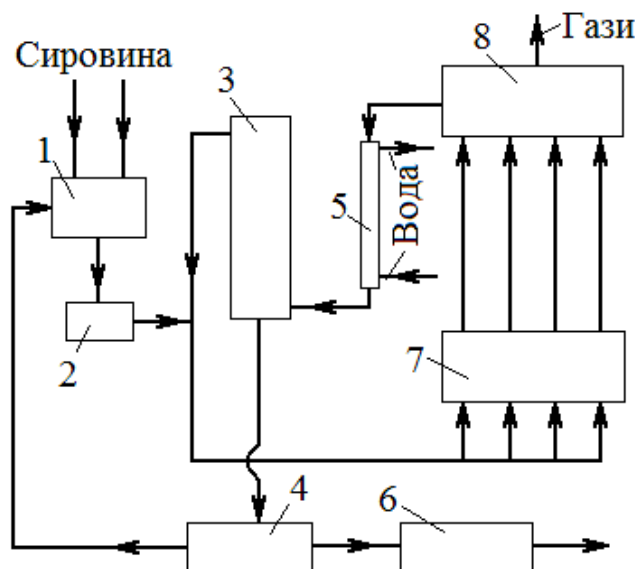


Рис. 13.1. Принципова схема одержання пероксоборату натрію: 1 — вузол готування розчину метаборату натрію; 2 — установка для очищення розчину метаборату від домішок; 3 — вузол кристалізації; 4 — вузол фільтрації; 5 — теплообмінник; 6 — вузол сушіння й упакування продукту; 7 — електролізер; 8 — вузол газовідділення



Розчин з електролізера 7 надходить у газовідокремлювач 8, а потім у теплообмінник 5. Охолоджений електроліт далі направляють у кристалізатор 3. Операції електролізу, газовідділення, охолодження й кристалізації утворюють замкнутий контур по потоці електроліту. Пероксоборат натрію, що утворюється відокремлюють від електроліту на фільтруючій центрифугі 4, після чого сушать і упаковують. Оборотний розчин надходить на готування карбонат-метаборатного розчину й далі в систему очищення 2. Сировиною для одержання пероксоборату натрію можуть служити будь-які сполуки, що містять борний ангідрид і натрій. Відомі, наприклад, реакції борату кальцію з карбонатом натрію або борної кислоти з їдким натром. Спосіб очищення розчинів буде залежати від вихідної сировини, яка застосовується.

Так, при використанні борату кальцію й соди розчин очищують шляхом фільтрації через шар крейди, що утворюється:



Електролізер (рис. 13.2) має пакет електродів 7, встановлених між кришками 1 і 5 за допомогою шпильок 3.

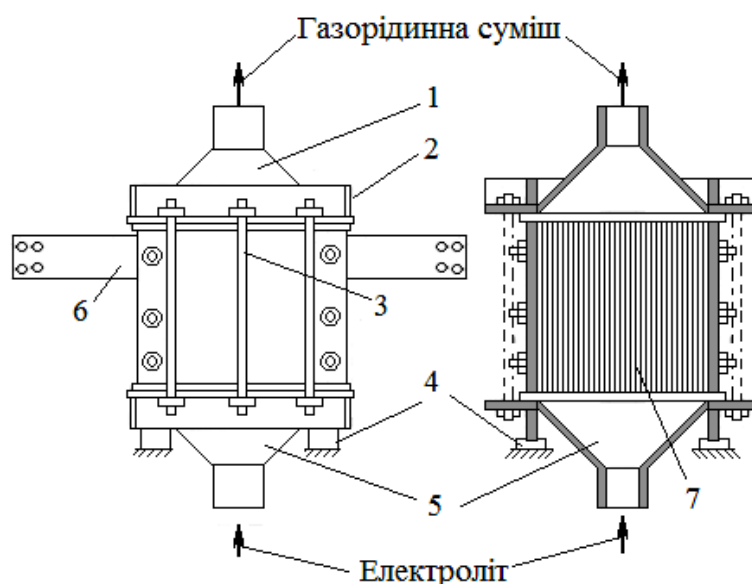


Рис. 13.2. Електролізер для одержання пероксоборату натрію: 1 — верхня кришка; 2 — ребра жорсткості; 3 — шпильки; 4 — опорні ізолятори; 5 — нижня кришка; 6 — струмовідводи; 7 — пакет електродів

При використанні борної кислоти й NaOH тверді продукти реакції відсутні, тому для очищення розчини фільтрують через шар силікату магнію, що додається спеціально, який одночасно є стабілізуючою добавкою.

Електроліт підводять через нижній патрубок, газорідинну суміш відводять через верхній патрубок по трубах з непровідного матеріалу. Електролізер встановлюють на ізоляторах 4. Конструкція електродного пакету надана на рис. 13.3.

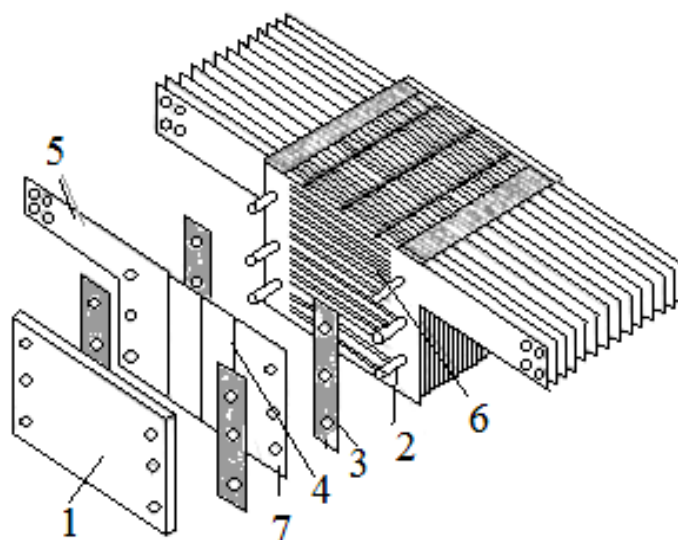


Рис. 13.3. Електродний пакет: 1 — стяжна плита; 2 — шпильки; 3 — герметизуючі прокладки; 4 — фіксатори міжелектродної відстані; 5 — струмовідвід; 6 — анод; 7 — катод

Пакет складається з анодів, що чергуються між собою 6 і катодів 7, оснащених струмовідводами 5. На катодах є неметалічні фіксатори 4, які визначають міжелектродні відстані. Електроди сполучаються в пакет плитами 1 і шпильками 2, ізольованими від електродів неметалічним покриттям. Герметизація електродного пакета й електролізера забезпечується гумовими прокладками 3 і фіксаторами міжелектродної відстані 4. Навантаження на електролізер становить 25 кА, електролізер працює без діафрагми.

Досліджено вплив добавок на вихід пероксоборату натрію за струмом. Отримані дані наведені в табл. 13.1.

Таблиця 13.1. Вплив добавок в електроліт на вихід за струмом

| Добавка, г/дм <sup>3</sup>  | Вихід за струмом, % |
|---|---------------------|
| Відсутність   | 54,0                |
| 0,2Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 0,2MgSiO <sub>3</sub> | 60,0                |
| 0,2Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 0,2NaNO <sub>3</sub>                | 57,7                |
| 0,5NaNO <sub>3</sub>  | 58,1                |
| 0,5 нітрокарбаміду  | 60,0                |
| 0,2Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                      | 62,2                |
| 0,2 карбаміду   | 64,0                |
| 0,2 карбаміду + 0,2Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | 67,4                |

Введення у вихідний розчин суміші нітрату магнію й карбаміду збільшує вихід за струмом на 7 % у порівнянні з виходом за струмом з розчину, що містить Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Досліджено вплив добавок на швидкість розчинення платини в ході електролізу розчину зазначеної раніше сполуки. Як під час відсутності добавки, так і в присутності 0,2 г/дм<sup>3</sup> біхромату натрію витрачається 2—2,5 г платини на 1 т гідрату пероксогідрату метаборату натрію. Введення в розчин 0,2—0,5 г/дм<sup>3</sup> нітрату магнію знижує розчинення платини до 0,9—1,1 г/т продукту, а 0,2 г/дм<sup>3</sup> карбаміду — до 0,8 г/т. Найбільший ефект досягається при введенні одночасно нітрату магнію й карбаміду; розчинення платини при цьому знижується до 0,5 г/т. Незначні домішки важких металів (мідь, залізо, нікель) сприяють збільшенню швидкості розкладання пероксоборату натрію, знижуючи тим самим його вихід за струмом. Наприклад, 20 мг/дм<sup>3</sup> заліза або міді зменшують вихід за струмом до 30—40 %.

## 13.4. Одержання гексаціаноферату [III] калію

### 13.4.1. Властивості, методи одержання й області застосування

Гексаціаноферат (III) калію (червона кров'яна сіль)  $K_3[Fe(CN)_6]$  являє собою темно-червоні кристали, добре розчинні у воді й ацетоні. Окисні властивості цієї сполуки обумовлюють його використання як компоненту електролітів у гальванопластиці, в аналітичній хімії (реагент для виявлення  $Fe^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Sn^{2+}$ ).

Хімічним методом  $K_3[Fe(CN)_6]$  одержують окислюванням  $K_4[Fe(CN)_6]$  або в результаті взаємодії  $H_3[Fe(CN)_6]$  з  $KOH$ .

Окислювання  $K_4[Fe(CN)_6]$  можна провести й електрохімічним методом.

### 13.4.2. Теоретичні основи процесу одержання гексаціаноферату [III] калію

Як вихідна сполука для електросинтезу  $K_3[Fe(CN)_6]$  використовується гексаціаноферат (II) тригідрата калію (жовта кров'яна сіль), що окислюючись на аноді, утворює гексаціаноферат(III) калію:



На катоді виділяється водень і сумарна реакція в електролізері виражається рівнянням:



З метою запобігання відновлення цільового продукту на катоді анодний простір електролізера відокремлюють від катодного лужностійкими діафрагмами.

### **13.4.3. Умови електролізу**

Електросинтез гексаціаноферату (III) калію проводять при невеликій анодній щільності струму, що сприяє підвищенню концентрації іонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  у прианодному шарі. На аноді з нікелю або нержавіючої сталі щільність струму підтримують у межах 0,3—0,4  $\text{kA/m}^2$ . Як матеріал катодів використовують сталь.

Збільшення температури розчину електроліту вище 50 °C призводить до гідролізу  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і підвищує швидкість його дифузії в катодний простір, тобто в підсумку знижує вихід за струмом, тому на практиці температуру розчину електроліту підтримують не вище 40—50 °C.

### **13.4.4. Склад розчину електроліту**

У якості аноліта використовують розчин, насичений гексаціанофератом (II) (розчинність 22,4 % при температурі 20 °C), а в якості католіта — розчин гідроксиду калію з концентрацією 25  $\text{kg/m}^3$ .

### **13.4.5. Технологічна схема виробництва**

Електроліз ведуть при перемішуванні доти, поки аноліт не насититься  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При зазначених вище умовах напруга на електролізері становить близько 4 В, вихід за струмом — близько 90 %. Після проведення циклу електролізу аноліт виводять із електролізера й охолоджують до кімнатної температури. При охолодженні з розчину виділяються кристали гексаціаноферату (III) калію. Отримані кристали відокремлюють на фільтрі від маточного розчину. Останній нагрівають до 50 °C, насичують  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і знову подають на електроліз.

Налічуються повідомлення про використання для електро-

синтезу  $K_3[Fe(CN)_6]$  електролізерів з вібруючим анодом, у яких можливе збільшення робочої щільності струму на порядок (до  $2 \text{ кА/м}^2$ ). Інтенсифікація процесу при вібрації анодів досягається за рахунок зсуву граничного дифузійного струму окислювання іонів  $[Fe(CN)_6]^{4+}$  до  $[Fe(CN)_6]^{3+}$  у більшу сторону.

### **Питання для самоперевірки**

1. Згадайте хімічну формулу дитіоніту натрію.
2. Якими фізичними даними характеризується дитіоніт натрію?
3. Згадайте хімічну формулу гідроксиламіну.
4. Які фізичні властивості має гідроксиламін?
5. Якою речовиною заповнюють катодну камеру, а якою — анодну?
6. Які реакції відбуваються в електролізері під час одержання дитіоніту натрію?
7. Напишіть рівняння реакції утворення гідроксиламіну?
8. Від чого залежить вихід за струмом гідроксиламіну?
9. Для чого застосовується перборат натрію тетрагідрат?
10. Яку хімічну формулу має перборат натрію тетрагідрат?
11. Які можливі хімічні методи одержання перборату натрію тетрагідрату?
12. Склад розчину електроліту для одержання перборату натрію тетрагідрату.
13. Які продукти утворюються на катоді та аноді?
14. Умови проведення синтезу перборату натрію тетрагідрату.
15. Визначте склад розчину електроліту.
16. Що являє собою технологічна схема одержання перборату натрію тетрагідрату?
17. Напишіть формулу пероксоборату натрію.
18. Для чого виробляється пероксоборат натрію?

19. В чому полягає електрохімічний спосіб одержання пероксоборату натрію
20. Які компоненти входять до складу пероксоборату натрію?
21. Накресліть технологічну схему виробництва пероксоборату натрію.
22. Які речовини слугують сировиною для одержання пероксоборату натрію?
23. З яких деталей та вузлів складається електролізер для виробництва пероксоборату натрію?
24. Напишіть хімічну формулу гексаціаноферату (III) калію — кров'яної солі.
25. Області використання гексаціаноферату (III) калію.
26. Суть хімічного методу одержання гексаціаноферату (III) калію.
27. Які реакції відбуваються на катоді та аноді при електролізному методі одержання гексаціаноферату (III) калію?
28. Розкрийте умови електросинтезу гексаціаноферату (III) калію.
29. Склад розчину католіту і аноліту.
30. Технологічна схема виробництва гексаціаноферату (III) калію.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Антропов Л. І.* Теоретична електрохімія. — К. : Лебідь. — 540 с.
2. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Весялев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. — М. : Мир : Бином ЛЗ, 2003. — 592 с.
3. *Яворський В. Т., Кунтий О. І., Козак С. І., Срібний В. М.* Електрохімічне одержання металів у водних розчинах. — Львів : Видавництво Державного університету «Львівська політехніка», 1999. — 118 с.
4. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. — М. : Металлургия, 1986. — 359 с.
5. *Томилов А. П.* Прикладная электрохимия. — М. : Химия, 1984. — 520 с.
6. *Якименко Л. М.* Получение водорода, кислорода, хлора и щелочей. — М. : Химия, 1981. — 279 с.
7. *Фиошин М. Я., Смирнова М. Г.* Электросинтез окислителей и восстановителей. — Л. : Химия, 1981. — 212 с.
8. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 264 с.
9. *Волков Г. И.* Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. — М. : Химия, 1968. — 220 с.
10. *Якименко Л. М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М. : Химия, 1977. — 264 с.
11. *Куббасов В. Л., Банников В. В.* Электрохимическая технология неорганических веществ. — М. : Химия, 1980. — 288 с.
12. *Якименко Л. М., Серышев Г. А.* Электрохимический синтез неорганических соединений. — М. : Химия, 1984. — 159 с.
13. *Кошель Н. Д.* Материальные процессы в электрохимических аппаратах. Моделирование и расчет. — Киев–Донецк : Выща школа, 1986. — 192 с.



**ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК****А**

- Азбест 17, 101, 102  
Амальгама натрію 159  
Аніони 17, 150, 179  
Ангідрит борний 303  
Анод  
- з платинової фольги 243, 299  
- графітовий 80, 155, 280  
- нікелевий 280  
- ОРГА 10, 79, 89, 110, 210, 306  
- платиновий 247  
- титановий 110, 268, 289, 306  
Апарат випарний 96, 102, 103, 104

**Б**

- Баланс  
- матеріальний 24, 27, 43-44, 120, 126  
- тепловий 25, 28, 44-46, 127, 129

**В**

- Ванна електролітична 147  
Витрата електроенергії 10, 11, 20, 44, 49, 57, 65, 114, 117, 162, 167, 188, 190, 192, 194, 202, 209, 218, 226, 233, 307, 310  
Вихід за струмом  
- гіпохлориту натрію 207  
- хлору 74, 78, 200  
Вода  
- важка 11, 34, 35, 36  
- дистильована 36  
- знесолена 37, 172  
- надважка 34, 35  
- напівважка 34  
В'язкість динамічна 30

**Г**

- Гідроксид  
- калію 35, 36, 41, 63, 65  
- плавлений 188, 192  
- натрію 90, 155, 190, 194, 196, 199, 200, 229, 298,  
Гідроліз 7, 73, 247, 73, 91, 256, 226, 263, 265  
Гідроксохлорид амонію 294  
Гідроксиламін 304  
Гіпохлорит натрію 205-207, 211

**Д**

- Дейтерій 32, 60  
Діоксид марганцю  
-ЕДМ-1 286-292, 294, 296  
-ЕДМ-2 287, 298, 290-294  
Діоксид свинцю 304  
Дитіоніт натрію 304-305  
Діафрагма  
- з азбесту 102  
- азбополімерна 101  
Діоксид вуглецю 115, 149

**Е**

- Еквівалент електрохімічний 9, 19  
Електроліз води під тиском 52  
Електролізер  
- біполярний 23, 54, 56, 214  
- БЕУ-250 53, 57  
- БГК-50 131  
- Гланор 114  
- «Де Нора» 57, 63, 192, 215  
- монополярний 108, 201, 237  
- МГС 10, 70, 193-194  
- СЕУ 53, 58  
- «Уде» 192

- ФВ-500 42, 43, 45, 54
  - фільтр-пресного типу 53, 54, 56–58, 191, 249
- Електрод
- оснащений дзвоном 54
  - насипний 283
- Електроліт 12, 22, 41, 44, 52, 57, 58, 61, 108, 201, 205, 207, 230, 233, 240, 242, 252, 286, 302, 304, 305

## З

Закон Ома 17

## І

Іон 71

## К

Катод

- з нікелю 317
- розчинний 294
- ртутний 140, 147, 172
- з нержавіючої сталі 208, 291

Каустифікація 278, 277

Кислота

- нітратна
- пероксодисульфатна 255, 259
- сульфатна 163, 166, 255, 261

Коефіцієнт звивистості пір 17, 18, 44, 77

Комірка електролітична 172

## М

Мембрана

- іонообмінна 18, 172
- катіонообмінна 193, 166, 268
- «Нафіон» 189
- «Флеміон» 188, 189

## Н

Напруга розкладання 9, 19, 50, 82

Натрій 313

Насос

- ртутний 140, 147, 153, 157
- відцентровий 135

Нікель

- гальванічно-осаджений 41
- катаний 41
- кістяковий 62
- нанесений 62

## О

Опір

- електричний 15–18, 20, 22, 29, 30, 102, 185, 187, 241
- електроліту 9, 16, 20, 42
- питомий 16, 42, 241
- водяних розчинів 41
- розчину 42
- гідравлічний 132
- гідродинамічний 167
- дифузійний 75, 173, 300

Обробка

- анодів 285
- дробеметна 79
- поверхні мембрани 189

Озон 33, 297, 298, 302

Озонування 297

Очищення

- води 46, 47
- водню 46–48, 148, 226, 230
- газів 47, 243
- кисню 48
- розсолу 87–91, 95, 137, 148, 180–183, 228
- стічної води 153, 170
- хлору 164

## П

Перенапруга виділення водню 41

Перманганат калію 272, 274

Пероксоборат натрію 310, 311

Піролюзит 273, 277, 278, 285

Поліалит 285

Поляризація

- амальгамного електрода 145
- анодна 83, 288
- дифузійна 41

Пористість діафрагми 15, 16

Постійна

- Авогадро 27
- універсальна газова 10, 20, 27, 73
- Фарадея 10, 19, 20, 27, 39, 73, 137, 141

Потенціал

- амальгамного електрода 139
- анода 81, 161, 200, 210, 262, 309
- водневого електрода 145
- електродний 141
- ізобарно-ізотермічний 10, 38, 141
- катода 161
- рівноважний 9, 19, 141, 144, 145
- ртутного електрода 139
- стандартний 9, 20, 82, 145
- хлорного електрода 82

## Р

Радохрізит 286

Рамсдесліт 285

Рівняння

- процесу електролізу 3, 50, 63, 64, 71, 146, 200, 204, 289
- теплового балансу 127, 129, 170

Розсіл живильний 78, 178, 229

Розплав 13, 18, 196

Руда марганцева 285

## С

Середовище

- навколишнє 29, 45, 46, 127, 129, 297
- слабколужне 311

Сода

- діафрагменна 139
- каустична 87, 139, 195
- ртутна 139

Струмовідвід 109, 110, 194, 235, 236, 268, 314

Сушіння

- хлору 106, 163, 165
- перхлорату 250
- кристалів 279
- гарячим повітрям 290
- готового продукту 291, 293
- ЕДМ-1 294

Схема

- біполярного включення 23, 113
- включення електродів 22
- електролізера 201, 204, 251, 282
- електролізу води 46
- електролізу хлоридів 86
- електролітичної ванни 139, 140
- каскадна 228
- комірки електролізера 54, 59, 160
- концентрування важкої води 62
- очищення розсолу 90, 91
- постійного рівня 51

Сатуратор 152, 232

## Т

Теплота

- фазового переходу 26

Технологічна схема одержання

- водню 46, 47
- гідроксиду натрію 195
- хлорату натрію 226, 228, 230
- пероксиду водню 264, 266
- перманганату калію 277, 279
- кисню 47, 48

Технологія

- важкої води 60
- води 32, 35

- гідроксиду калію 162
  - гідроксиламіну 304, 306
  - гіпохлориту натрію 205
  - дитіоніту натрію 305
  - мембранна 172
  - оксидантів 297
  - перборату натрію 308
  - перманганату калію 272
  - пероксиду водню 255
  - пероксоборату 310
  - перхлорату натрію 240
  - плавленого гідроксиду 194, 198
  - хлоратів натрію і калію 220
  - хлоридів 67, 130, 172
  - хлорної кислоти 240
- Тиск
- парціальний 25, 28, 82, 122, 123
  - вологого газу 25
  - вологого газу 25
- Транспортування хлору 167
- Тригалометани
- бромформ 297
  - дибромхлорметан 297
  - хлороформ 297
- Тритій 32
- Ф**
- Фарадея закон 43
- Феромарганець 267
- У**
- Установка «Аквахлор» 299–302
- Х**
- Хлор рідкий 67, 170
- Хлор-газ 115, 140, 149, 1150, 164, 183
- Ц**
- Цикл
- розсольно-анолітний 152, 153, 181
  - ропний 149, 154, 157
- Щ**
- Щільність
- струму 42, 57, 65, 72–77, 81, 83, 84, 114, 130, 141, 144, 146, 160, 162, 174
  - газу 25
  - розсолу 27
  - рідкої фази 34
  - розчину 24

Навчальн е видання

*ВОЛОШИН Микола Дмитрович  
ІВАНЧЕНКО Анна Володимирівна*

# **ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

*Навчальний посібник*

Підписано до друку 22.09.11 Формат 60×84 1/16  
Папір друк. Друк – різнограф. Ум.-друк. 19,00 арк.  
Тираж – 300. Зам. № 31/12

Видавець і виготовлювач  
Дніпродзержинський державний технічний університет  
51918, Дніпродзержинськ, вул. Дніпробудівська, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до державного реєстру видавництв серія ДК № 1944  
від 16.09.2004 р.