

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



М. Д. ВОЛОШИН

Конспект лекцій з дисципліни

"ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН"

для студентів спеціальності

7.05130101 "Хімічна технологія неорганічних речовин"

Затверджено
редакційно-видавничою секцією
науково-методичної ради ДДТУ
_____ 2012р, протокол № ____

Дніпродзержинськ

2012

Конспект лекцій з дисципліни "Електрохімічна технологія неорганічних речовин" для студентів спеціальності 7.05130101 „Хімічна технологія неорганічних речовин”

Укл.: Волошин М. Д. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2012. – 87 с.

Укладач: докт. техн. наук, професор Волошин М.Д.,

Відповідальний за випуск: зав. кафедри ХТНР докт. техн. наук, професор Волошин М.Д.

Рецензент: к.т.н., доцент Панченко (Дніпродзержинський державний технічний університет)

Затверджено на засіданні кафедри ХТНР (протокол № 11 від 26.06.2012 р.)

Розглядаються конспекти лекцій дисципліни "Електрохімічна технологія неорганічних речовин", а також загальні відомості про склад самостійної роботи студентів за фахом „Хімічна технологія неорганічних речовин”. Наведені контрольні запитання до кожного розділу та перелік навчально-методичних матеріалів.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ	6
1.1 Електроди	6
1.2 Діафрагми	7
1.3 Іонообмінні мембрани	9
1.4 Розчини і розплави електролітів	10
1.5 Характеристики електрохімічного процесу	11
1.6 Схеми включення електродів і електролізерів	13
1.7 Баланс напруги, матеріальний і тепловий баланси електролізера	16
1.8 Зведення про фізичні величини і їхні одиниці, використовуваних в електрохімічній технології	18
РОЗДІЛ 2 ЕЛЕКТРОЛІЗ ВОДИ З ОДЕРЖАННЯМ ВОДНЮ, КИСНЮ І ВАЖКОЇ ВОДИ	20
2.1 Властивості, методи одержання й області застосування водню, кисню і важкої води	20
2.2 Теоретичні основи процесу електролізу води з одержанням водню, кичню і важкої води	22
2.2.1 Процеси на електродах	23
2.2.2 Напруга на електролізері	24
2.3 Матеріальний баланс процесу електролізу води	27
2.4 Тепловий баланс електролізера	28
2.5 Технологічна схема електролізу води	30
2.6 Електроліз води під тиском	32
2.7 Конструкції електролізерів	35
2.8 Електролізери для роботи під тиском	38
2.9 Одержання важкої води	39
2.10 Техніка безпеки	42
2.11 Напрямки удосконалювання процесу електролізу води	43
РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ З ОДЕРЖАННЯМ ХЛОРУ, РОЗЧИНІВ ГІДРОКСИДІВ І ВОДНЮ	46
3.1 Властивості, методи одержання й області застосування	46
3.2 Сировина для одержання хлору, розчинів гідроксидів і водню	48

3.3 Діафрагменний метод одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію	48
3.3.1 Теоретичні основи процесу	48
3.3.2 Анодний процес	50
3.3.3 Технологічна схема одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію	51
3.3.4 Готування й очищення розсолу	52
3.4 Апаратура ропоного відділення	55
3.5 Одержання соди каустичної	58
3.6 Апаратура випарних установок	60
3.7 Умови електролізу	61
3.8 Виготовлення діафрагм	63
3.9 Експлуатація електролізерів	65
3.10 Одержання плавленого гідроксиду натрію	67
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	71
4.1 Виробництво розчинів гіпохлорита натрію	71
4.1.1 Властивості, методи одержання й області застосування	71
4.1.2 Стійкість водяних розчинів гіпохлориту натрію	71
4.1.3 Теоретичні основи процесу одержання гіпохлориту натрію	73
4.2 Виробництво хлоратів калію і натрію	76
4.2.1 Властивості, методи одержання й області застосування	76
4.2.2 Теоретичні основи процесу виробництва хлоратів калію і натрію ..	77
4.2.2.1 Температура електролізу	78
4.2.3 Періодична схема одержання NaClO_3	79
4.2.4 Безперервна каскадна схема одержання NaClO_3 з випаркою	80
4.3 Виробництво перхлорату натрію	82
4.3.1 Властивості, методи одержання й області застосування	82
4.3.2 Теоретичні основи процесу	83
4.3.3 Технологічна схема одержання перхлорату натрію	84
ЛІТЕРАТУРА	85

ВСТУП

Електрохімічні методи отримання багатьох неорганічних речовин набули широкого розповсюдження в хімічній промисловості. Тому є чимало причин, серед яких необхідно вказати на відносну простоту і дешевизну отримання ряду продуктів, таких як гідроксид натрію і хлор, лужні та лужно-земельні метали, алюміній, пероксидні з'єднання, різні неорганічні речовини з високим ступенем чистоти, важка вода, водень. Завдяки можливостям електрохімічних технологій сформувалась ціла галузь сучасної індустрії, до най важливіх задач якої відноситься забезпечення народного господарства цінними неорганічними продуктами (гідроксидами лужних металів, дезінфікуючими розчинами, неорганічними окислювачами), металами високої чистоти, хімічними джерелами струму.

Електрохімічні методи виробництва дуже широко застосовуються в даний час у хімічній промисловості, кольоровій металургії й у багатьох інших галузях народного господарства. Надалі можна чекати швидкий ріст електрохімічних методів виробництва, оскільки в ряді випадків вони дозволяють одержувати продукти високої чистоти більш зручним і економічним способом у порівнянні з чисто хімічними методами.

При здійсненні електрохімічних процесів у промисловості велике значення має правильний вибір електродних матеріалів і конструкції електродів. Від правильного рішення цих задач залежать такі основні техніко-економічні показники виробництва, як питома витрата електроенергії, селективність процесу, вихід цільового продукту по струму і чистота одержуваного продукту, витрати на організацію виробництва, а також витрати матеріальних і трудових ресурсів на ремонт електролізерів.

Електродні матеріали і конструкції електродів розглянуті стосовно до процесів електролізу без виділення металів. Такі процеси використовуються для одержання хімічних продуктів.

РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Якщо які-небудь хімічні речовини одержують при пропусканні через розчин чи розплав електроліту електричного струму від зовнішнього джерела, то електрохімічний пристрій називають електролізером. Якщо ж за допомогою електрохімічного пристрою виробляють електричну енергію, то такий пристрій називають гальванічним чи елементом хімічним джерелом струму (ХДТ). Будь-який електрохімічний пристрій включає одну чи кілька електрохімічних осередків, у яких розміщуються електроди, електроліт і, при необхідності, розділові перегородки: діафрагми, мембрани, сепаратори. Конструкція електрохімічного осередку 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 в розчині (розплаві) електроліту відбувається переміщення негативно заряджених іонів - аніонів.

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

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

Як джерела постійного струму служать випрямлячі, генератори постійного струму.

Розрізняють розчинні і нерозчинні аноди. Розчинні аноди, використовувани,

наприклад, при електрорафінуванні металів, у процесі електролізу збагачують розчин іонами матеріалу анода, тобто розчиняються. При одержанні продуктів шляхом електрохімічних перетворень в розчині розплавів електроліту використовують нерозчинні, стабільні аноди, на поверхні яких протікає анодний процес, у той час як геометричні розміри і властивості самих анодів залишаються постійними. До нерозчинних анодів віднесені нікелеві аноди в лужних середовищах, платинові аноди в лужних, хлоридних і сірчаноокислих середовищах, графітові аноди в концентрованих солянокислих і розплавлених середовищах, свинцеві аноди в сульфатних середовищах.

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

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

При електролізі без виділення твердої фази використовують стабільні катоди.

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

Прикладом процесу електролізу, при якому катоди змінюють свої розміри, може служити електрорафінування міді, нікелю.

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

Буває необхідність поділу електродних продуктів і різнополусних електродів. Так, при електролізі води на електродах виділяються гази: на аноді - кисень, на катод-водень, у випадку змішання яких утвориться вибухонебезпечна суміш-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.

У хімічних джерелах струму з рідким електролітом встановлюють діафрагми, так називані сепаратори.

Для надійного виконання своїх функцій діафрагми повинні виготовлятися з досить хімічно стійкого матеріалу і мати визначені характеристики: пористістю, здібністю протікати, питомим електричним опором.

Пористість діафрагми характеризується відношенням обсягу пір у діафрагмі до обсягу діафрагми:

$$\alpha = V_{\text{пор}} / V_{\text{диаф}}$$

де α - пористість діафрагми, частки одиниці; $V_{\text{пор}}$ – обсяг пір у діафрагмі; $V_{\text{диаф}}$ - обсяг діафрагми.

Якщо r - середній ефективний радіус пір, l_n — середня ефективна довжина пір, δ — товщина діафрагми, n — число пір на одиничній поверхні, S — площа поверхні діафрагми, то

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

тоді

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

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

Пористість діафрагми в залежності від матеріалу і методу виготовлення може мінатися 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 крупно пористі (з розміром пір більш 100 мкм) і дрібнопористі (з порами менш 100 мкм).

Протікаємість діафрагми характеризується кількістю розчину Q_p , що проходить через поверхню діафрагми S за даний час τ при постійному перепаді тиску ΔP , товщині діафрагми δ і в'язкості розчину μ :

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

де K - коефіцієнт протікаємості, рівний протікаємості, якщо P, S, τ, δ і μ дорівнюють одиниці.

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

Опір електроліту в одній порі відповідно до закону Ома дорівнює

$$R_n = \rho \frac{l_n}{\pi r^2}$$

де ρ - питомий опір електроліту. Тому що на одиничну поверхню діафрагми приходиться n пір, їх сумарний електричний опір, рівний питомому електричному опору діафрагми, складе:

$$\rho_d = (\rho/n) * (l_n / (\pi r^2)) = \rho * \beta^2 * \delta / \alpha \quad (1.3)$$

с обліком того, що

$$n = \alpha / (\pi \pi r^2 \beta) \text{ и } l_n = \delta * \beta.$$

Поряд з розділовими діафрагмами використовують фільтруючі діафрагми щоб забезпечити чистоту електродних продуктів і високий вихід по струму.

У водяних розчинах як діафрагму використовують матеріали на основі азбесту, пористі полімерні матеріали, наприклад на основі полівінілхлориду, тканини. У розплавлених електролітах знаходять застосування діафрагми з кераміки, металеві сітки.

1.3 Іонообмінні мембрани

Іонообмінні мембрани використовують як розділові перегородки в електролізерах і гальванічних елементах. Мембрани виготовляють з полімерів, що мають іоногенні групи (наприклад, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2 \text{OH}$), здатні дисоціювати



де R - органічна матриця.

Якщо в результаті дисоціації іоногенних груп утворяться вільні катіони -

мембрана називається катіонообмінної, якщо утворюються аніони - аніонообмінної.

Мембрани, поміщені в розчин електроліту, у тім чи іншому ступені 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 - коіонами, а іони з зарядом, протилежним заряду матриці, - протиіонами.

Іонообмінна мембрана використовується при одержанні продуктів підвищеної чистоти.

1.4 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.

Склад розчинів електролітів вибирають з урахуванням необхідності одержання сполук заданої чистоти з прийнятними техніко-економічними показниками.

1.5 Характеристики електрохімічного процесу

Сумарну швидкість електродної реакції характеризують щільністю струму в електрохімічному осередку, через який протікає електричний струм:

$$L=I/S, \quad (1.4)$$

Селективність електрохімічного процесу характеризується виходом за струмом цільового продукту:

$$V_T=\Delta G_{\text{прак}}/\Delta G_{\text{теор}} \quad (1.5)$$

де V_T - вихід по струму в частках одиниці; $\Delta G_{\text{прак}}$ - кількість речовини, що виділилося на електроді за час електролізу; $\Delta G_{\text{теор}}$ - теоретична кількість речовини, що повинна виділитися за час електролізу відповідно до законів Фарадея:

$$\Delta G_{\text{теор}} = K_e / \tau$$

(K_e - електрохімічний еквівалент, тобто кількість речовини, що виділяється на електроді при проходженні одиниці кількості електрики).

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

Селективність електрохімічного процесу характеризується виходом по струму цільового продукту:

$$i_{\text{пол}} = i \cdot \eta_T,$$

при цьому

$$\eta_T = i_{\text{пол}} / i. \quad (1.6)$$

Важливою характеристикою електрохімічного процесу є напруга, що разом з виходом по струму визначає витрату електроенергії:

$$U = U_p + \Delta \varphi_a + \Delta \varphi_k + \Delta U_{\text{ел}} + \Delta U_{\text{д}} + \Delta U_{\text{мет}} \quad (1.7)$$

де U - напруга, обмірювана на електродах протилежного знака даного електрохімічного осередку (рисунок 1.1); U_p - напруга розкладання, рівне

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

де φ_a - рівноважний потенціал анодної реакції, φ_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 струмопідводах (розраховують за законом Ома), контактах (не повинне перевищувати 10-20 мВ) і електродах.

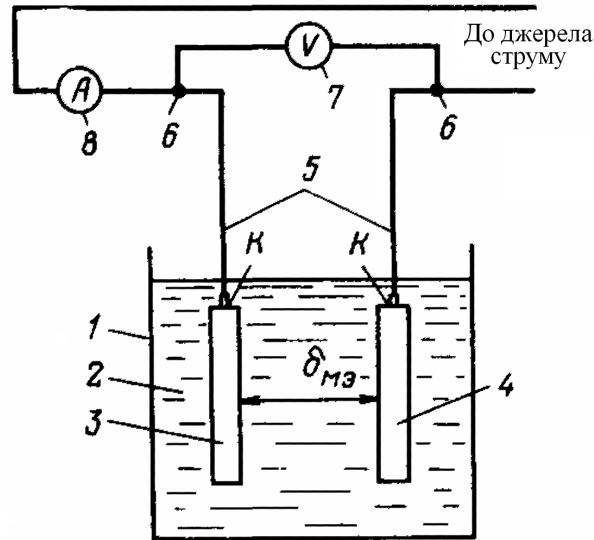


Рисунок 1.1 - Електрохімічний осередок: 1 - ємність; 2 - електроліт; 3 - анод; 4 - катод; 5 - токопідводи до електродів; 6 - крапки підключення вольтметра; 7 - вольтметр, 8 - амперметр. К - контакти токопідводів до електродів; $\delta_{ме}$ - міжелектродна відстань

Значення рівноважних потенціалів можна оцінити по рівнянню Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{окисл}}{\alpha_{восст}} \quad (1.8)$$

де φ_0 - стандартний потенціал електродної реакції; $\alpha_{окисл}$ - активність потенціал визначаючих іонів, що знаходяться в окисленій формі; $\alpha_{восст}$ - 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 $\Delta\varphi_k$ можуть досягати декількох десятих часток В. $U_{ел}$ - спадання напруги в електроліті, величину якого при постійної між електродної відстані можна оцінити так:

$$\Delta U_{эл} = i\rho\delta_{ме}, \quad (1.9)$$

де ρ - питомий електричний опір електроліту; $\delta_{ме}$ - відстань між електродами.

При наявності поділяючої діафрагми до напруги електролізу додається спадання напруги в діафрагмі ΔU_d

$$\Delta U_d = i\rho_g = i(\rho\beta^2\delta/\alpha). \quad (1.10)$$

У цілому напруга залежить від щільності струму електролізу, умов його

проведення і конструктивних особливостей електрохімічного осередку.

Витрата електроенергії на одиницю продукції визначається формулою

$$W = U/(K_e V t). \quad (1.11)$$

1.6 Схеми включення електродів і електролізерів

Промислові електролізери для збільшення потужності звичайно забезпечуються цілою низкою електродів.

У залежності від електричного з'єднання електродів у електролізерах електролізери поділяють на моно полярні і з біполярним з'єднанням електродів.

Найпростішим моно полярним електролізером є електрохімічний осередок (рисунок 1.1) із двома різнополюсними електродами - катодом і анодом. У випадку багато електродного моно полярного електролізера одна частина електродів приєднана до шини, що веде до негативного полюса джерела струму, до шині, що веде до позитивного полюса джерела струму (рисунок 1.2). Кожна пара різнополюсних електродів з розчином електроліту між ними може розглядатися як найпростіший електрохімічний осередок.

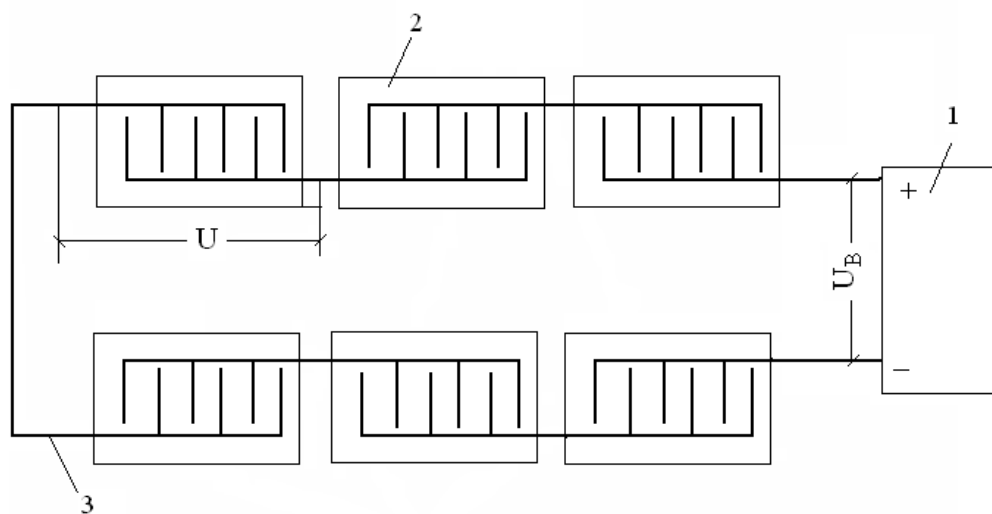


Рис. 1.2 - Схема включення електродів у моно полярному електролізері:
1 - корпус електролізера; 2 - катодна шина; 3- анодна шина; 4 - катоди; 5 - аноди

Монополярні електролізери компонують у серії-групи електролізерів, підключені до одного джерела струму - випрямлювачу (рисунок 1.3).

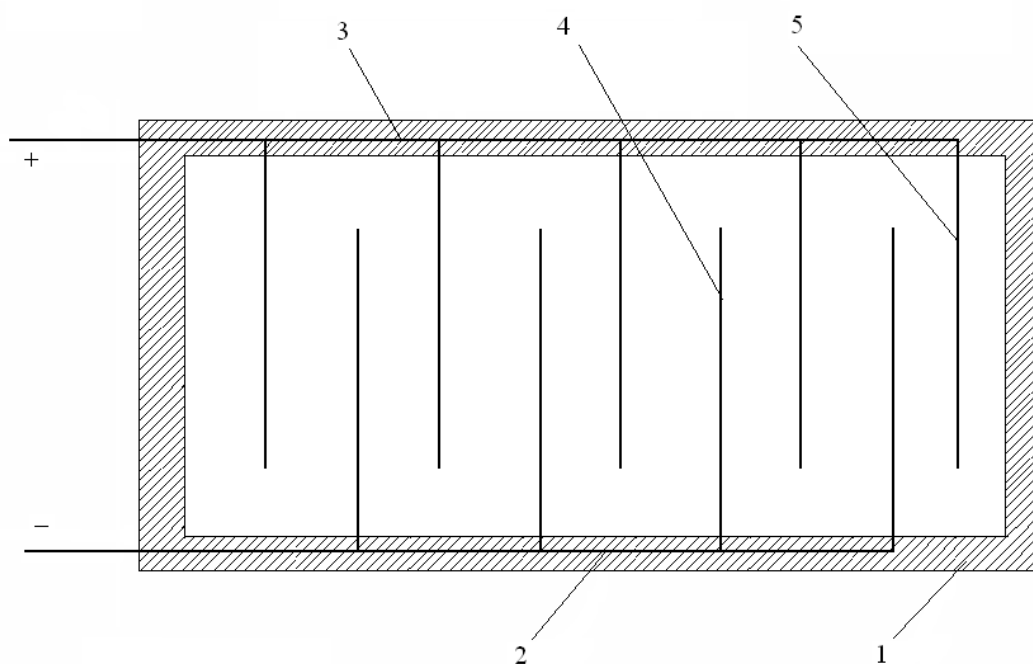


Рисунок 1.3 - Схема включення в електричний ланцюг серії моно полярних електролізерів (U - напруга на ванні; U_B - напруга на виводах випрямлювача): 1 – випрямлювач; 2 - моно полярні електролізери; 3 - між ванна ошиновка

Число моно полярних електролізерів вибирають, виходячи з напруги на висновках випрямлювача, напруги на окремому електролізері і спадання напруги в ошиновці

$$N_{\text{ел}} = (U_B - U_{\text{ш}}) / U_{\text{в}}$$

де $N_{\text{ел}}$ — кількість моно полярних електролізерів; U_B - напруга на виводах випрямлювача; $U_{\text{ш}}$ — спадання напруги в шинах.

Для скорочення між ванної ошиновки і зниження витрати електроенергії застосовують біполярне включення електродів (рисунок 1.4, а і б), при якому 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 багатшаровий металевий лист.

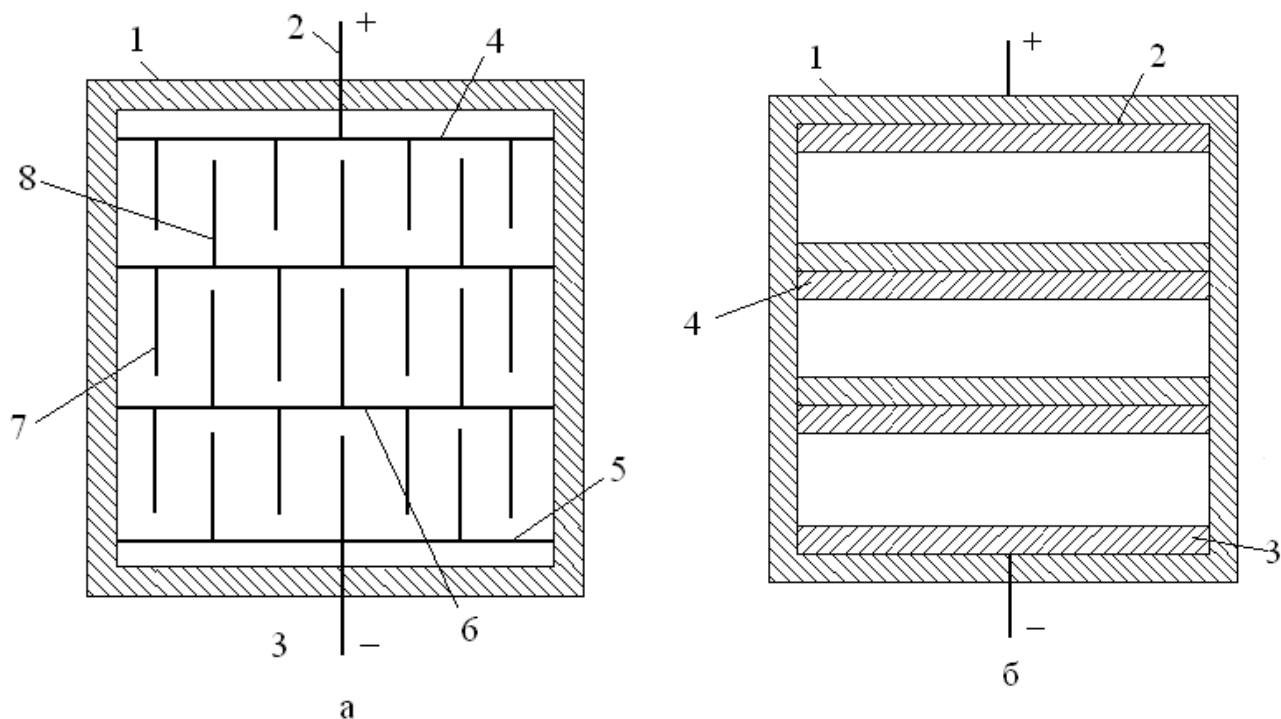


Рисунок 1.4 - Схеми біполярного включення електродів:

(а) - гребінчасті електроди: 1- корпус електролізера; 3- анодна шина; 3- катодна шина; 4 - анодний моно полярний елемент; 5 - катодний моно полярний елемент; 6 - біполярні елементи зі струмоведучою перегородкою й електродами, що закріплюються на ній; 7 - аноди; 8 - катоди; (б) - плоскі електроди: 1 - корпус електролізера; 2 - моно полярний анод; 3 - моно полярний катод; 4 - біполярний електрод

Струм підводять до крайніх моно полярних електродів. Потім струм проходить через електроліт і біполярні елементи (електроди), на різних сторонах яких реалізуються анодні і катодні електродні реакції. Кожна пара прилеглих анодів і катодів з розчином електроліту між ними (рисунок 1.4,а і б) утворять елементарний електрохімічний осередок.

Біполярні електролізери включаються в серію аналогічно моно полярним (рисунок 1.3) і число їхній також вибирають, виходячи з напруги на біполярному електролізері і напруги на виходах випрямного агрегату.

Вибір типу електролізера і випрямлювача визначається цілою низкою факторів, головні з який потужність виробництва, складність конструкції, зручність експлуатації.

1.7 Баланс напруги, матеріальний і тепловий баланси електролізера

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

Баланс напруг - це розрахункова сума складових величини напруги на електролізері, що повинна бути практично рівної безпосередньо обмірюваній напрузі. Баланс напруги визначається формулою (1.7).

Матеріальний баланс для електролізера з постійним заповненням являє собою зіставлення суми мас речовин, що надходять у його, із сумою мас виведених речовин. Наявність помітної різниці говорить про помилку у визначенні складових балансу (закон збереження матерії).

При складанні матеріального балансу маса розчинів розраховується з рівняння

$$G_{\text{розч}} = v_{\text{розч}} \rho_{\text{розч}}, \quad (1.12)$$

де $G_{\text{розч}}$ - маса розчину; $v_{\text{розч}}$ - обсяг розчину; $\rho_{\text{розч}}$ - щільність розчину при даній концентрації і температурі.

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

$$G_{\text{р.в}} = v_{\text{розч}} c_{\text{розч}}, \quad (1.13)$$

$$G_{\text{води}} = v_{\text{розч}} (\rho_{\text{розч}} - c_{\text{розч}}), \quad (1.14)$$

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

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

$$G = \frac{18}{M_{\text{MeOH}}} G_{\text{MeOH}}, \quad (1.15)$$

де M_{MeOH} - молярна маса гідроксиду; 18-молекулярна маса води; G_{MeOH} - кількість отриманого гідроксиду. Масу газу визначають по формулі:

$$G_{\text{г}} = v_{\text{г}} \rho_{\text{г}}, \quad (1.16)$$

де G_{Γ} - маса газу; v_{Γ} і ρ_{Γ} - обсяг і щільність газу при даній температурі.

Обсяг газу можна привести до нормальних умов (температура 273,2 °С, тиск 101,325 кПа)

$$v_{z.o} = \frac{v_z \cdot 273,2 P_z}{P_{z.o} (273,2 + t_z)}, \quad (1.17)$$

де $v_{\Gamma.o}$ і $P_{\Gamma.o}$ - обсяг і тиск газу при нормальних умовах; t_{Γ} - температура газу в реальних умовах, °С; P_{Γ} - тиск сухого газу в реальних умовах, у випадку вологого газу $P_{\Gamma} = P_{\text{общ}} - P_{H_2O}$ ($P_{\text{общ}}$ - тиск вологого газу, P_{H_2O} - парціальний тиск водяної пари).

Для багатьох газів можна визначити їхню масу з достатньою точністю по формулі

$$G = 0,0446 v_{\Gamma.o} M_{\Gamma}. \quad (1.18)$$

де M_{Γ} - молярна маса, кг/кмоль; G_{Γ} - маса, кг; $v_{\Gamma.o}$ - обсяг газу, м³.

Тепловий баланс - це зіставлення кількості тепла, що поступило і кількості тепла, відведеного з електролізерів, що при правильному розрахунку статей балансу повинні збігатися (закон збереження енергії).

Кількість тепла, що надходить чи відводиться з рідкими середовищами, визначається формулою

$$W_{\text{ж}} = c_{\text{ж}} t_{\text{ж}}, \quad (1.19)$$

де $W_{\text{ж}}$ - кількість тепла, $G_{\text{ж}}$ - маса рідини; $c_{\text{ж}}$ - теплоємність, $t_{\text{ж}}$ - температура.

При проходженні електричного струму виділяється джоулево тепло

$$W_{\text{ел}} = (U - U_p) I t. \quad (1.20)$$

Буває зручно віднести це значення до одиниці одержуваної речовини

$$W'_{\text{ел}} = 9,65 \cdot 10^5 \frac{(U - U_p) z}{M_B B_T}, \quad (1.21)$$

де $W'_{\text{ел}}$ - кількість тепла, кдж/кг; z - число електронів, необхідних для одержання на електроді молекули речовини; B_T - вихід речовини по струму, частки одиниці; M_B - молярна маса речовини.

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

У випадку процесів електролізу водяних розчинів з виділенням газів маса

парів води, що виносяться газами, визначається обсягом електролізних газів і парціальним тиском пари води над розчином електроліту при температурі електролізу

$$G = 0,8 \nu_{г.о} \frac{P_{H_2O}}{P_{обц} - P_{H_2O}} \quad (1.22)$$

Можна визначити кількість, тепла, витраченого на паротворення в електролізері

$$W_{ц} = G_{вип} q_{п} \quad (1.23)$$

де $W_{ц}$ - теплота паротворення, кДж, $q_{п}$ - схована теплота паротворення води, що залежить від температури, кДж/кг:

t, °C	0	60	100
q _п , кДж/кг	2499,1	2391,6	2254,8

Значення деяких застосовуваних у прикладній електрохімії фізичних і хімічних констант приведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Значення деяких фізико-хімічних констант

Константа	Символ	Значення
Універсальна газова постійна	R	8,31441 Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
Постійна Фарадея	F	96484,5 Кл·моль ⁻¹
Постійна Авогадро	N _A	6 022·10 ²³ моль ⁻¹

Для обліку тепла газів використовують формулу:

$$W_{г} = G_{г} c_{г} t_{г} \quad (1.24)$$

де $W_{г}$ —теплота, винесена або принесена газом; $c_{г}$ — 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).

1.8 Зведення про фізичні величини і їхні одиниці, використовуваних в електрохімічній технології

Кількість електрики, одиниця кулон (Кл).

$$Q = I\tau \quad (1.25)$$

де I—сила струму. А, τ —час, с.

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

Напруга (різниця електричних потенціалів) - одиниця вольт (У).

$$U = A/Q,$$

де А - робота електричного поля по переміщенню заряду Q між крапками з різницею потенціалів U.

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

Електрична потужність, одиниця ват (Вт).

$$W = U I,$$

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

Електричний опір визначається відповідно до закону Ома, одиниця Ом.

$$R_{\text{ОМ}} = U/I.$$

$$1\text{ОМ} = 1\text{В}/1\text{А} = 1\text{В}/\text{А}.$$

Питомий електричний опір виражають в Ом-м

$$\rho = R_{\text{ом}} S/l,$$

де S — перетин провідника, м²; l—довжина, м.

$$1\text{ОМм} = 1\text{Ом} \cdot 1\text{м}^2/1\text{м}.$$

Питання для самостійної підготовки

1. Основні поняття в ЕХТ: електроди, ХІТ, аноди, катоди.
2. Діафрагми.
3. Іонообмінні мембрани.
4. Розчини й розплави.
5. Характеристики електрохімічного процесу: селективність, швидкість, щільність струму.
6. Вихід по струму.
7. Напруга електролізу.
8. Схеми включення електродів і електролізерів
9. Баланс напруги.
10. Матеріальний і тепловий баланс електролізера.
11. Фізичні величини в електрохімії: кількість електрики, напруга, потужність, електроопір, питомий електроопір, електрична провідність.

РОЗДІЛ 2 ЕЛЕКТРОЛІЗ ВОДИ З ОДЕРЖАННЯМ ВОДНЮ, КИСНЮ І ВАЖКОЇ ВОДИ

2.1 Властивості, методи одержання й області застосування водню, кисню і важкої води

Водень є одним з найбільш розповсюджених у природі елементів. Зміст його в літосфері, атмосфері і гідросфері складає 17%. Водень входить до складу води, вугілля, нафти, природного газу і мінеральних і органічних речовин, в усі тваринні організми і рослини. Він найпоширеніший елемент космосу. Половину маси Сонця складає водень. Юпітер і Сатурн в основному складаються з водню.

Водень має три ізотопи: протій ^1H , дейтерій ^2H (чи D) і тритій ^3H (чи T), що можуть утворювати молекулу легкого водню - протію H_2 , важкого водню - дейтерію D_2 , тритію T_2 , протодейтерію HD, прототритію HT, дейтеротритію DT.

Молекули водню характеризуються великою міцністю і малою поляризуємістю, мають незначні розміри і малу масу. Вони мають велику рухливість. Водень має температуру 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. 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 - самий розповсюджений елемент на Землі - 52,3%. Він включає три стабільних ізотопи: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) і ^{18}O (0,204%).

У вільному стані кисень знаходиться тільки в атмосфері. В таблиці 2.1 наведені фізичні властивості водню і кисню.

Під дією потоку електронів, протонів, випромінювання кисень частково перетворюється в озон O_3 , що має ще більш високу окисну активність, чим O_2 .

Таблиця 2.1 - Фізичні властивості водню і кисню

Газ	O ₂	H ₂
Молекулярна маса	31,999	2,016
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 0⁰С и 1,01·10⁶ Па. ** При 1,01·10⁶ Па. ***При 10⁰С и 1,01·10⁶ Па.

Під атмосферним тиском рідкий кисень кипить при температурі -182,97 °С и твердіє при -218,8 °С.

Концентраційні межі вибуховості сумішей водню з киснем (К) і повітрям (В) приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Межі вибуховості водню з киснем і повітрям

Показники	К	В
Межі вибуховості, % (мас.)	4,5—95,0	4,1 – 74,2
Температура самозаймання, °С	450	510
Максимальна швидкість розповсюдження полум'я, м/с	8,9	2,67

Швидкість поширення вибухової хвилі при вибуху гримучої суміші (суміш Н₂ і О₂ при співвідношенні по обсязі 2:1) складає близько 2800 м/с.

Важка вода (оксид дейтерію) D₂O являє собою ізотопний різновид води, молекули якого замість атомів ¹Н містять атоми дейтерію. У природній воді на один атом дейтерію приходиться 6500-7200 атомів ¹Н.

Молекулярна маса D₂O - 20,09, температура кипіння - 101,43°С, температура плавлення - 3,81 °С, щільність рідкої фази d_4^{25} - 1,104 кг/м³, теплота випару при температурі 25 °С - 45,46 кДж/моль. Важка вода сповільнює біологічні процеси, діє пригнічуючи на живі організми.

Електроліз води є одним з основних методів одержання важкої води. В основу процесу покладена властивість важкої води концентруватися в електроліті за рахунок меншої швидкості електрохімічного розкладання D₂O.

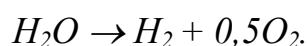
Одержувані шляхом електролізу води водень і кисень мають досить високу чистоту. Відповідно до ДСТ 3022-80 концентрація водню вищого сорту повинна бути не менш 99,5% об. Світове виробництво водню в даний час складає понад 30 млн. т/рік, при цьому більш половини обсягу усього водню використовується у виробництві синтетичного аміаку. Водень застосовують при синтезі метанолу, у процесах гідрокрекінгу і гідроочищення нафтопродуктів, при зварювальних роботах. У перспективі очікується зростання потреби виробництв у водні.

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

Важка вода знаходить застосування в ядерних реакторах як сповільнювач нейтронів і теплоносії, використовується при одержанні D₂, як розчинник у ЯМР - спектроскопії. Вона є перспективним компонентом палива термоядерних реакторів, тому що енергія 1 г дейтерію, що витрачається в процесі термоядерного синтезу, еквівалентна енергії, отриманої при спалюванні 10 тонн вугілля.

2.2 Теоретичні основи процесу електролізу води з одержанням водню, кичню і важкої води

Процес електролітичного розкладання води описується рівнянням:



Використовують електролізери з діафрагмами чи мембранами, що розділяють катодний і анодний простір. Через украй низьку електропровідність чистої води ($4,41 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при температурі 18 °С) електролітичне розкладання води проводять у присутності фонового електроліту. Найбільш придатними є розчини гідроксидів натрію чи калію.

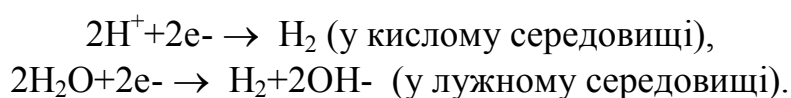
Розчини кислот не знаходять застосування, хоча і мають більш високу питому електропровідність. Це зв'язано з агресивністю кислот. Однак у іноді використовують розчини солей чи кислот.

У розчинах лугів не повинні міститися домішки, що вступають в електродні реакції і приводять до корозії окремих елементів електролізера. Дистильована чи знесолена вода, використовувана для готування розчину електроліту, повинна містити не більш $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ заліза, $2 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ хлоридів і $3 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ сухого залишку. У процесі електролізу має місце нагромадження домішок. Іони хлору руйнують аноди. Карбонат-іони, що утворюються при розчиненні в електроліті двооксиду вуглецю з атмосферного повітря, збільшують електричний опір електроліту і, отже, підвищують напругу на електролізері. На катоді іони заліза можуть утворити залізну "губку". Катодний осад може досягти діафрагми, і за рахунок відновлення гідроксиду заліза привести до металізації діафрагми. У результаті в анодному просторі електролізера можливе утворення вибухонебезпечної суміші газів.

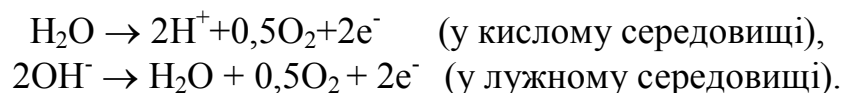
Щоб виключити влучення в електроліт хлоридів, заліза розчин готують на основі гідроксидів натрію чи калію високого ступеня чистоти. Розчин електроліту, містить 16-20% NaOH або 25-30% KOH. Дані концентрації трохи нижче, ніж це необхідно для максимальної електропровідності, однак із ця обставина дозволяє зменшити корозійну активність розчину і знизити вартість електроліту.

2.2.1 Процеси на електродах

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



Анодний процес залежить від кислотності середовища:



У кислих розчинах підвід іонів 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 утруднене і спостерігається пряме окислювання іонів OH^- з утворенням кисню і води.

2.2.2 Напруга на електролізері

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

$$\varphi_{\text{к}} = -0,059 \text{ pH}, \quad (2.1)$$

$$\varphi_{\text{а}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}, \quad (2.2)$$

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 (температура $25\text{ }^\circ\text{C}$, тиск $1,01 \cdot 10^5$ Па) 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:

$$U_{\text{р}} = \Delta G^{\circ}_{298} / (zF) = 237,19 \cdot 10^3 / 92 \cdot 9650 = 1,23 \text{ В}, \quad (2.3)$$

де G°_{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 pH , але міняється при зміні температури і тиску. Наприклад, при підвищенні температури від 25 до $80\text{ }^\circ\text{C}$ $U_{\text{р}}$ знижується від $1,23$ до $1,18$ В.

На практиці процес електролізу води реалізується при більш високій напрузі. Напруга на осередку для електролізу води можна представити у виді суми наступних складових (баланс напруги):

$$U = U_p + \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_k + \Delta\varphi_{\text{кп}} + \Delta\varphi_{\text{дп}} + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{д}} + \Delta U_{\text{мет}}, \quad (2.4)$$

де U - напруга на осередку; $\Delta\varphi_a, \Delta\varphi_k$ - перенапруга виділення кисню на аноді і водню на катоді; $\Delta\varphi_{\text{дп}}, \Delta U_{\text{эл}}$ - концентраційна і дифузійна поляризації; $+\Delta U_{\text{эл}}, \Delta U_{\text{д}}$ - утрати напруги в електроліті і діафрагмі; $\Delta U_{\text{эл}}, \Delta U_{\text{д}}$ - утрати напруги в токопідводах і контактах осередку.

Перенапруга виділення водню і кисню впливають на витрати електроенергії в процесі електролізу води. Для практичних цілей використовують експериментальні значення перенапруги виділення водню і кисню $\Delta\varphi_a$ і $\Delta\varphi_k$, отримані за певних умов електролізу.

У таблиці 2.3 представлені значення перенапруги виділення H_2 і O_2 при електролізі лужних розчинів в умовах, близьких до умов промислової експлуатації.

Таблиця 2.3 - Перенапруга виділення водню і кисню при електролізі 16%-го розчину гідроксиду натрію

	Матеріал електроду	При температурі 18 °С і щільності струму, кА/м ²		При температурі 80°С і щільності струму, кА/м ²	
		1,0	2,0	1,0	2,0
$\Delta\varphi_a$, мВ	Платинирована платина	—80	—95	—45	—55
	Нікель (катаний)	—510	—550	—430	—470
	Сталь 3	—390	—450	—220	—270
$\Delta\varphi_k$, мВ	Сталь, легована нікелем (після піскоструйної обробки)	440	480	290	310
	Нікель (катаний)	820	850	400	430
	Гладка платина	1280	1340	—	—

У сучасних промислових електролізерах електроди виконуються з вуглецевої сталі, при цьому аноди додатково покривають шаром нікелю.

Католи 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 $\Delta\varphi_{\text{кп}}$.

Величину концентраційної поляризації можна визначити з вираження:

$$\Delta\varphi_{\text{кп}} \approx \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.5)$$

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

При температурі 80°C і відношенні $C_1/C_2 = 1,1$ величина $\Delta\varphi_{\text{кп}}$ дорівнює 3 мВ.

Дифузійна поляризація, що виникає на границі аноліта і католіта через розходження в числах переносу аніона і катіона, звичайно невелика і складає при температурі 80°C і де $C_1/C_2 = 1,1$ приблизно 1 мВ.

Утрати напруги в електроліті і діафрагмі можна визначити з рівнянь:

$$\Delta U'_{\text{эл}} = i\rho\delta_{\text{мэ}}K_{\text{г}}, \quad (2.6)$$

$$\Delta U_{\text{д}} = i\rho\delta K_{\text{д}}, \quad (2.7)$$

де i - щільність струму, $\text{A}/\text{м}^2$; ρ - питомий опір електроліту, $\text{Ом}\cdot\text{м}$; $\delta_{\text{ме}}$ - відстань між робочими поверхнями електродів, м; $K_{\text{г}}$ - коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту за рахунок його газонаповнення; δ товщина діафрагми, м; $K_{\text{д}}$ - коефіцієнт збільшення питомого опору діафрагми за рахунок її пористості і звивистості її пір. Відповідно до рівняння (1.10)

$$K_{\text{д}} = \beta^2/\alpha.$$

Сучасні промислові електролізери характеризуються близькими значеннями коефіцієнтів $K_{\text{г}}$ і $K_{\text{д}}$, що складають приблизно 2,0-2,5.

Питомий опір розчину електроліту можна визначити за даними, представленими у таблицях 2.4 і 2.5.

Таблиця 2.4 - Питомий опір водяних розчинів гідроксиду натрію, мОм.м

Температура, °C	Концентрація, % мас			
	20	25	30	35
50	15,08	15,83	17,80	19,50
80	9,56	9,41	9,69	10,11

Таблиця 2.5 - Питомий опір водяних розчинів гідроксиду калію, мОм.м

Температура, °C	Концентрація, % мас			
	20	25	30	35
50	12,50	11,04	10,42	10,75
80	8,82	7,90	7,37	7,31

Утрати напруги в токопідводах електролізера і його металевих частинах і контактах складають близько 100 мВ.

Зразковий баланс напруги на осередку електролізера ФВ-500 приведений у таблиці 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 В (у дужках %)

Напруга, В	Температура, °C		
	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 процесу електролізу води

Відповідно до закону Фарадея при проходженні через електролізер ІФ електрики (96500 Ас/екв , чи $26,8 \text{ Агод/екв}$) на електродах повинне утворитися по 1 екв водню і кисню. У дійсності водню і кисню виділяється менше через утрати, обумовлені розчиненням газів у електроліті з відновленням кисню на

аноді й окислюванням водню на катоді, розрядом домішок на електродах, корозією анодів, витоками струму.

Вихід по струму складає 95-99%.

Матеріальний баланс процесу електролітичного розкладання води приведений у таблиці 2.7. Розрахунок зроблений для випадку, коли протягом 1 години пропускають струм силою 1 кА, а вихід по струму дорівнює 98%. Об'єм газів приведений до нормальних умов (температура 0°C, тиск $1,01 \cdot 10^5$ Па).

Таблиця 2.7 - Матеріальний баланс процесу електролізу води (у розрахунку на 1000 А-год)

Потоки	Прихід	Розхід	Втрати
Вода, кг/год	0,336	0,3293	0,0067
Водень, кг/год/(м ³ /год)	-	0,0366/0,41	0,0007/0,009
Кисень, кг/год/(м ³ /год)	-	0,2927/0,205	0,0060/0,0045

По напрузі на електролізері і виходу по струму визначають найважливіший в електрохімії показник – питому витрату електроенергії на одержання цільових продуктів. Питому витрату електроенергії на одержання 1 м³ водню і 0,5 м³ кисню можна визначити по рівнянню:

$$W=238 \cdot QU/V_T, \quad (2.8)$$

де W - питома витрата електроенергії (постійний струм), кВтгод/м³; U - напруга на електролізері, В; V_T - вихід по струму, %.

2.4 Тепловий баланс електролізера

У процесі електролізу загальна кількість затрачуваної електроенергії W складається з енергії, використовуваної на розкладання води W_x , і електричної енергії, що перетворюється в тепло W_T . Для цього випадку можна записати наступне рівняння балансу:

$$W=IU\tau=W_T+W_{л}, \quad \text{кВтгод}, \quad (2.9)$$

де I - токове навантаження на електролізері, А; U - напруга електроліту, В; τ - час, год. Позначимо через U_x напругу, при якому вся електроенергія перетворюється в хімічну енергію газів, що утворюються. Тоді рівняння (2.9) можна переписати в наступному виді:

$$IU\tau = IU_x + W_m.$$

Звідси одержимо

$$W_m = I\tau(U - U_x). \quad (2.10)$$

Тепловий ефект процесу спалювання 1 моль H_2 до H_2O (р) при 25 °С складає 287 кДж/моль. Тоді:

$$U_x = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{287 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,48 \text{ В}. \quad (2.11)$$

Сполучаючи (2.10) і (2.11), одержимо вираження для розрахунку W_T

$$W_T = 3,6 \cdot 10^6 I (U - 1,48), \text{ Дж/год}. \quad (2.12)$$

Теплова енергія W_T витрачається на нагрівання газів, частково випромінюється в навколишнє середовище і затрачається на випар води. Основна частка теплоти, що виділяється, знімається охолодною водою в холодильнику, через який циркулює електроліт, тим самим забезпечуючи задану температуру електролізу (звичайно близько 95 °С).

Кількість теплоти, затрачуваної на випар води, визначається по наступному рівнянню:

$$W_{\text{пар}} = 2,15 \cdot 10^6 \frac{P'}{P - P'} (V_{O_2} + V_{H_2}), \text{ Дж/год}, \quad (2.13)$$

де P' - тиск насиченої пари над розчином електроліту, Па; P - тиск у електролізері, Па; V_{O_2} і V_{H_2} - об'єми кисню, що виділився, і водню, м³/год.

Зразковий тепловий баланс для електролізера ФВ-500 приведений у таблиці 2.8 (лінійне навантаження - 8 кА; напруга на електролізері - 362,4 В; число осередків - 164; кількість одержуваних H_2 - 537,6 м³/год, O_2 - 268,8 м³/год).

Таблиця 2.8 - Тепловий баланс електролізера ФВ-500

Прихід тепла	ГДж/год	%	Розхід тепла	ГДж/год	%
Тепло 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
			Утрати	0,168	4,8
Ітого:	3,483	100	Ітого:	3,483	100

2.5 Технологічна схема електролізу води

Технологічна схема електролізу води включає наступні основні вузли і стадії: вузол готування електроліту; стадію очищення води на механічному і іонообмінному фільтрах; стадію електролізу із системами охолодження і циркуляції електроліту, регулювання рівня електроліту і підтримки рівного тиску газів в осередку; стадії сушки й очищення газів.

На рисунку 2.1 приведена технологічна схема одержання водню і кисню електролізом води. Робочий розчин електроліту готують розчиненням твердого луку з барабанів 1 у баці-розчиннику 2. Отриманий розчин направляють у ємності 3 для коректування і подають у електролізер 21. Для придушення корозії стали в електроліт уводять 2-3 кг/м³ K₂Cr₂O₇.

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

Водень і кисень, одержувані в процесі електролізу, у колонках 20 відокремлюються від циркулюючого розчину електроліту і надходять у промивники-регулятори тиску газів 18 і 19, у яких газу прохолоджуються і відмиваються від луку. З промивників газу направляються через клапанні регулятори тиску 17 споживачу. При необхідності електролізні газу піддають

додатковому очищенню. На насадочних фільтрах 11, заповнених скляною ватою, гази очищають від лужного туману. Очищення водню від домішки кисню проводять у контактному апараті 12 на нікель-алюмінієвому чи нікель-хромовому каталізаторах при 100-130 °С.

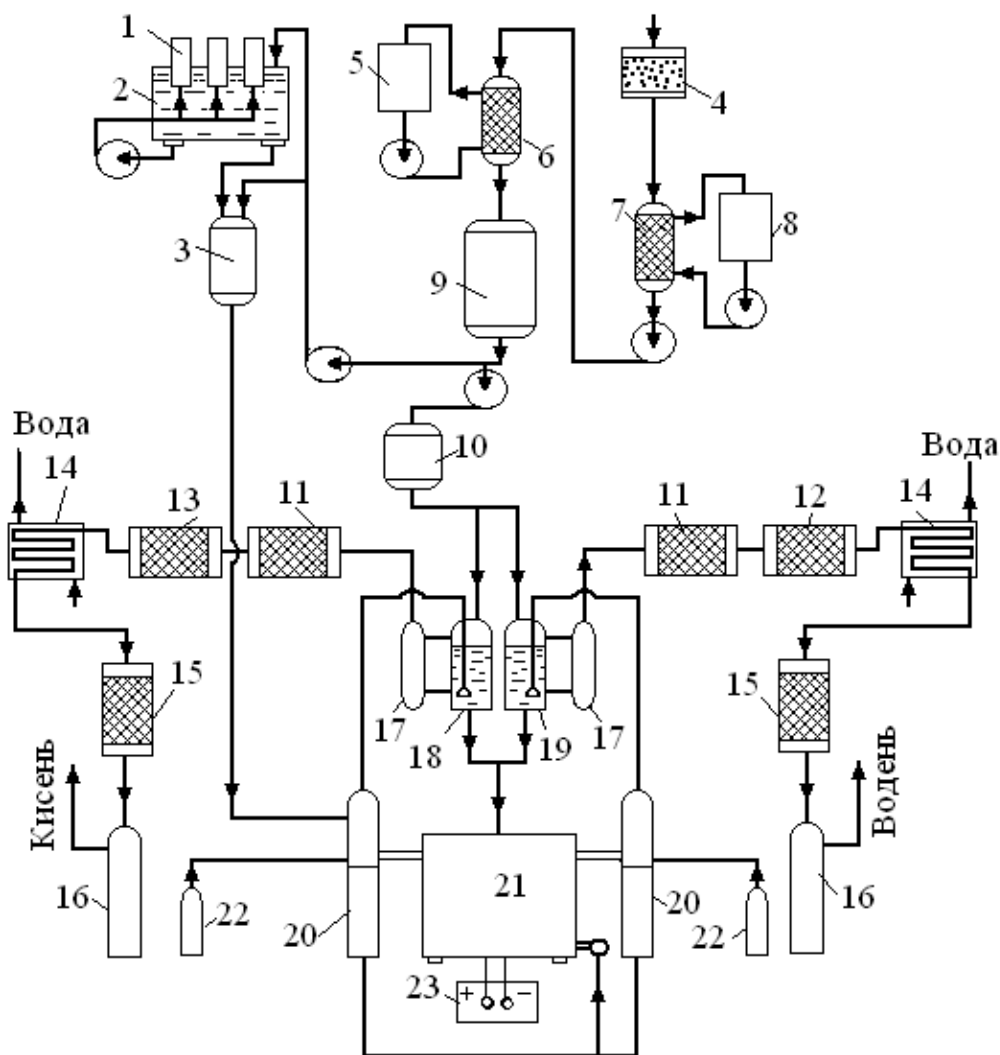


Рисунок 2.1 - Технологічна схема одержання водню і кисню електролізом води:

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 допалу 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 промивники газирегулятори перепаду тиску газів; 20 - розділові колони; 21 - електролізер; 22 - балони з азотом для продувки електролізера; 23 - перетворювач струму

Очищення кисню від домішки водню роблять у контактному апараті 13, заповненому платинованим азбестом, платиною, нанесеної на оксид алюмінію, чи гопкалітом.

Очищені гази подають у холодильники 14 і після охолодження передають на сушку в осушувальні колони 15, заповнені силікагелем чи алюмогелем. Осушені гази через ресивери 16 направляють споживачам.

Електролітичний водень повинний відповідати наступним вимогам: зміст H_2 - ні менш 99,7% (об.), зміст O_2 - ні більш 0,3% (об.), вологість газу не більш $25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ (при атмосферному тиску).

Електролітичний кисень повинний містити не більш 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 лугу з ємності 8.

Відділення електролізу оснащено приладами для автоматичного контролю і регулювання процесу, системою блокування. Токове навантаження регулюється в залежності від продуктивності. Подача охолодної води здійснюється автоматично, при цьому параметром, по якому відбувається регулювання, є температура в різних крапках електролізера. При відхиленні рівня електроліту від регламентованих норм відбувається автоматичне відключення електролізера. Автоматичне відключення установки можливо при підвищенні тиску газів, збільшенні температури електроліту і зниженні чистоти одного з газів. Останнє здійснюється по сигналі від автоматичних газоаналізаторів, що безупинно контролюють якість електролізних газів.

2.6 Електроліз води під тиском

У процесі електролізу з 1 м³ води утвориться близько 1242 м³ H_2 і 621 м³ 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 напругу і знижує витрату електроенергії, Залежність напруги на окремому осередку електролізера від тиску при різних щільностях струму представлена на рисунку 2.2.

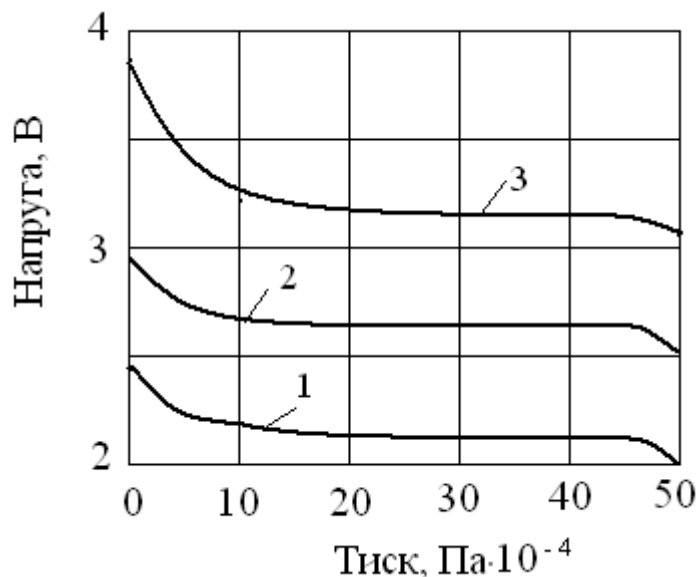


Рисунок 2.2 - Залежність напруги на окремому осередку електролізера від тиску газів при різній щільності струму: 1 — 2,5 кА/м²; 2 — 5,0 кА/м²; 3 — 10,0 кА/м²

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

P , МПа	0,1	1,0	10,0	100,0
ΔU_p , В (при 80 °С)	0	0,052	0,104	0,156

Ріст напруги розкладання порозумівається залежністю від тиску електродних потенціалів через зміну розчинності газів. При зміні тиску від P_1 до P_2 оборотний електродний потенціал змінюється для катода

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

для анода

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

а для теоретичної напруги розкладання

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

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

Електроліз під тиском поліпшує техніко-економічні показники процесу води за рахунок збільшення температури і зменшення газонаповнення електроліту.

Збільшення температури сприяє зниженню перенапруги на аноді і катоді, скороченню втрат напруги на подолання електричного опору електроліту і діафрагми. Разом з тим температура підсилює корозію електродів і веде до прискореного зносу діафрагми. На практиці електроліз проводять при тиску 1-3 мПа, що дозволяє підтримувати робочу температуру в межах 120-160 °С.

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 більш 3 - 4 мПа вимагає спеціальних конструкцій електролізера, прокладок, систем регулювання тиску газів.

На рисунку 2.3 представлена схема підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізерах, що працюють під тиском. 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, постаченому описаною системою регулювання, підтримується по водню чи кисню, що має більший тиск у споживаючій мережі, при цьому скидання газу в атмосферу виключений. Дана система проста у виконанні й обслуговуванні, забезпечує достатню точність регулювання, надійна.

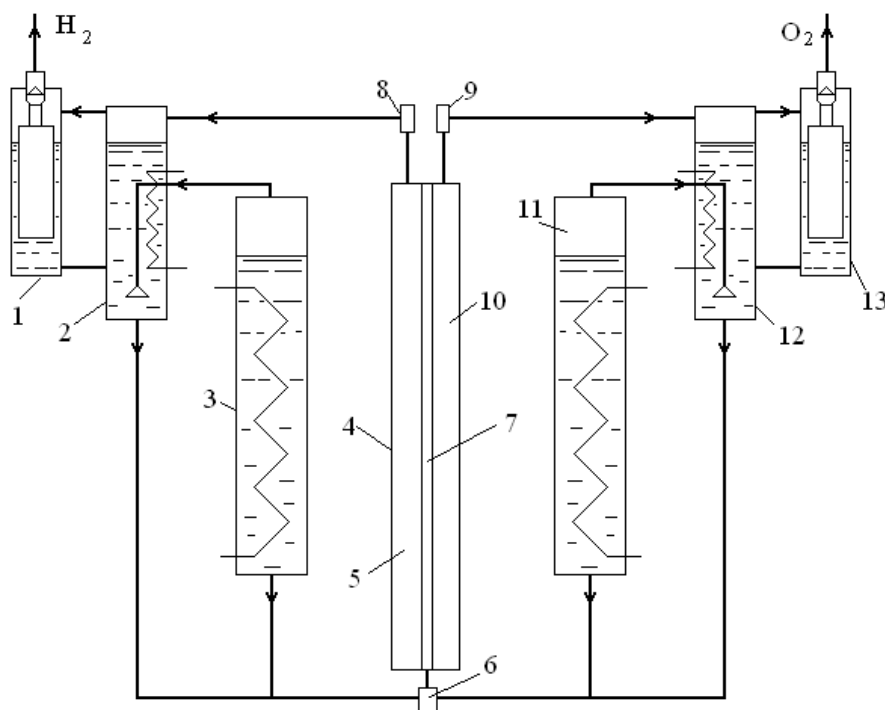


Рисунок 2.3 - Схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізері: 1 - регулятор тиску водню; 2 - промивач водні; 3 - холодильник катоди-та; 4-електролізер; 5-катодний простір; 6-живильний канал; 7-діафрагма; 8-водневий газовий канал; 9-кисневий газовий канал;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

2.7 Конструкції електролізерів

Електролізери для одержання водню і кисню можна класифікувати по способі включення електродів, по устрою корпусу, по способі поділу газів, а також по тиску. По способі включення електродів електролізери поділяються на моно полярні і біполярні. Моно полярні електролізери включають комплект моно полярних електродів, електрично з'єднаних паралельно. Біполярні електролізери містять набір біполярних електродів, поміщених між моно полярними електродами. У цьому випадку біполярні електроди включені

послідовно. Біполярні електроди характеризуються тим, що в них одна сторона поляризована позитивно (працює як анод), а інша негативно (є катодом). По пристрої корпусу електролізери підрозділяються на ящикові і фільтр-пресні. На рисунках 2.4 і 2.5 представлені схеми моно- і біполярних електролізерів ящикового і фільтр-пресного типу.

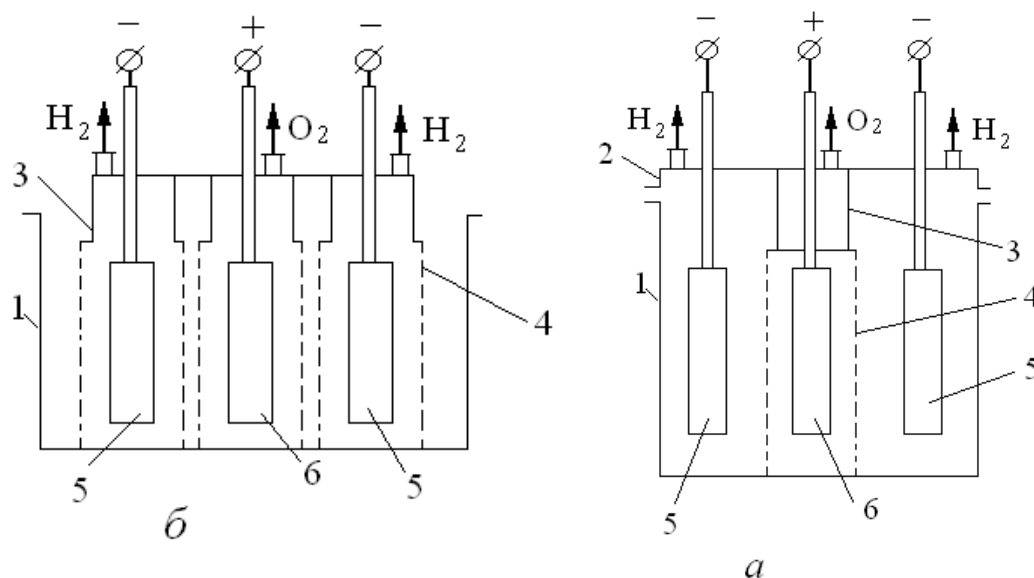


Рисунок 2.4 - Схема моно полярного електролізера ящикового типу з герметичною кришкою (а) і з відкритим корпусом (б): 1 - корпус електролізера; 2 - кришка; 3 - резервуар для збору газу; 4 діафрагма; 5 - катоди; 6 - анод

У залежності від способу поділу газів розрізняють електролізери з колоколами, діафрагменні чи з іонообменними мембранами (рисунок 2.5).

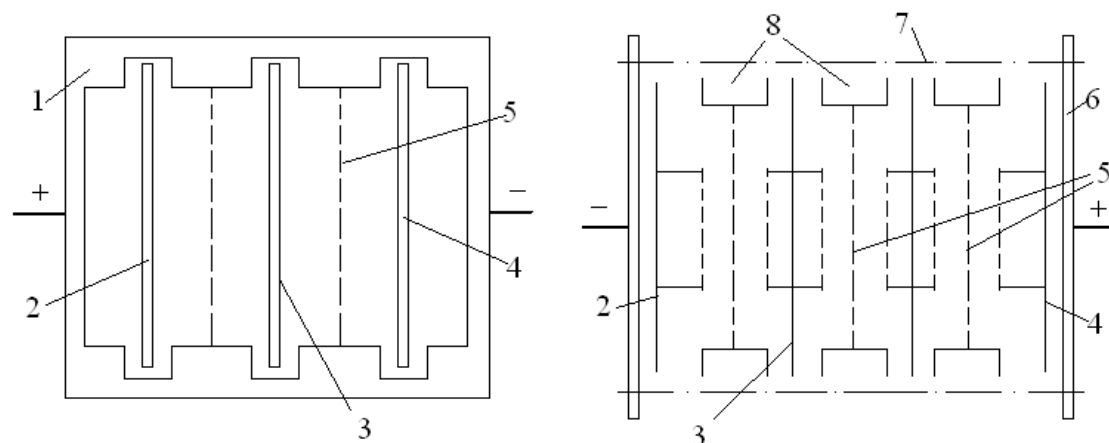


Рисунок 2.5 - Схеми біполярних електролізерів ящикового типу (а) і фільтр-пресного типу (б): 1 - корпус електролізера; 2 - анод; 3 - біполярний електрод; 4 - катод; 5 - діафрагма; 6 - стяжна плита; 7 - стяжний болт; 8 - діафрагменна рама

У електролізерів першого типу кожен електрод постачений колоколом, розміщеним над електродом, у який збирається газ, що утвориться.

Електролізери другого типу містять осередки, у яких анодний і катодний простори розділені діафрагмою чи іонообмінною мембраною. Електролізери з комбінованим способом поділу газів постачені дзвонами і діафрагмами.

Електролізери можна розділити на пристрої, що працюють при атмосферному тиску, і пристрої, що працюють під тиском 1-4 мПа.

З метою зменшення втрат напруги в розчині електроліту за рахунок зниження його газонаповнення розроблені електроди з виносними робочими елементами - сітчасті, перфоровані чи просічені, подвійні електроди - перфоровані чи просічені, жалюзійні, пластинчасті й ін. У промисловості найбільше поширення одержали біполярні електроди з виносними робочими елементами. При цьому всі конструкції відносяться до фільтр-пресного типу.

Для одержання водню і кисню розроблені й експлуатуються біполярні фільтр-пресні електролізери: ФВ-500, СЭУ-4М і інші.

Електролізер ФВ-500 розрахований на роботу під атмосферним. Число осередків складає 164, вони розраховані на навантаження 11 кА. Продуктивність електролізера по водні складає 750 м³/год, по кисні - 375 м³/год. Схема пристрою осередку електролізера ФВ-500 представлена на рисунку 2.7. Осередок включає біполярні електроди, що складаються із суцільного сталевих листа (1,65x23 м, товщина $5 \cdot 10^{-3}$ м), до якого по обидва боки прикріплені через анкерні стрижні сталеві перфоровані аркуші. Анодну сторону біполярного електрода покривають шаром нікелю товщиною 100 мкм. Катодну сторону піддають піскоструминній обробці.

Дана конструкція забезпечує внутрішню циркуляцію електроліту в осередку і відвід пухирців газу з зони електролізу.

У електролізері розташована середня камера, призначена для охолодження циркулюючого електроліту. Всі електролітичні осередки і середня камера збираються в комплект і стягаються чотирма болтами.

У процесі роботи електроліт, що містить пухирці газів, піднімається нагору. З верхньої частини осередку газу, захоплюючи за собою рідину, надходять у газові канали. Частина електроліту, що містить менше газових пухирців і має велику щільність, направляється вниз між основним і виносними аркушами, сприяючи циркуляції електроліту в осередку.

Електроліт, захоплений газами в каналах, відокремлюється від газу 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 зовнішня циркуляція електроліту.

Найбільше промислове поширення за кордоном одержали електролізери фірм "Де Нора", "Демаг", "Лурги" і ін. Характеристики електролізерів цих фірм у порівнянні з вітчизняними приведені в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 - Характеристики електролізерів фільтр-пресного типу для одержання водню і кисню

Електролізер	Навантаження, кА	Напруга на осередку, В	Щільність струму, кА/м ³	Витрата електроенергії, кВтгод/м ³ Н ₂	Число осередків, 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
ТЕ [Польща]	2.4-3,0	2,12—2,16	-	4,8—4,9	-
Електролізери, які працюють при підвищеному тиску					
БЭУ-250	6,0	2,05 – 2,08	2,0	4,9- 5,0	100
Зданського — Лонца [Германія]*	2,0-6,6	1,75 – 1,8	1,0 – 1,5	4,3	100 - 556

*Тиск до 4 мПа.

2.8 Електролізери для роботи під тиском

Електролізери СЭУ фільтр-пресного типу розраховані для роботи під тиском 1 мПа. Вони відрізняються невеликою рушійною силою циркуляції

електроліту. Цей фактор обумовлює висока витрата електроенергії - до 5,8 квт.год/м³ Н₂.

Електролізери типу ЭФ експлуатуються при тиску 1-1,5 мПа. Чистота одержуваного водню досягає 99,8%, кисню - 99,6%.

Електролізер БЭУ-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. Він 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. Осередки маають гофровані електроди з нікельованої сталі, на які поміщені електродні сітки. Термін служби діафрагми високий за рахунок того, що вона затиснута між електродними сітками. Відомі і інші конструкції електролізерів для одержання водню і кисню - з пористими діафрагмами, з полімерними діафрагмами, з іонообмінними мембранами.

2.9 Одержання важкої води

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

$$\alpha = \frac{C}{C'} \cdot \frac{1 - C'}{1 - C} \quad (2.14)$$

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

На значення α впливає: матеріал катода і стан його поверхні, катодний потенціал, температура, добавки в електроліті й ін.

Залежність α від матеріалу катода при температурі 75°C

Матеріал катода	α
Fe	6,9 – 7,6
Ni	4,0 – 6,5
Pt	4,7 – 7,6

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

$t, ^\circ\text{C}$	15	50	75	97
α	12,7	8,6	7,1	5,8

Концентрування важкої води можливе по періодичному і безупинному методах. У періодичному процесі електроліт збагачується важкою водою і настає момент, коли відносний зміст дейтерію в катодному газі перевищує його зміст у електроліті. У цьому випадку економічно доцільним стає спалювання газу і напрямок отриманої води в електроліт.

В умовах виробництва важкої води застосовують безупинні методи, у яких енерговитрати нижче, ніж у періодичному процесі. При безупинному процесі використовують східчастого каскаду електролізерів. Перша ступень каскаду включає фільтр-пресні електролізери, у яких як електроліт використовують 26% розчин гідроксиду калію. У процесі електролізу виділяються кисень і водень, випаровується вода, збагачена ^{20}D . Цю воду конденсують і направляють у електролізери другої ступені. Друга ступінь включає менше електролізерів, чим перша, тому що для їхнього харчування використовується вода, віднесена з електролітичними газами з першої ступені

каскаду. Водень, отриманий у електролізерах першої і другої ступенів каскаду, передають споживачу.

Третя ступінь каскаду включає ще менше число електролізерів, чим друга. Для харчування електролізерів цієї ступені використовують конденсат другої ступені. Водень, що утвориться на третій ступені, містить значні кількості дейтерію. Тому водень третьої ступені направляють на спалювання. Отриману при цьому воду знову направляють на харчування каскаду.

Відомий метод витягу важкої води, заснований на каталітичному ізотопному обміні між парами води і збагаченим дейтерієм воднем (КІО). При конкті водню, збагаченого дейтерієм, з парами води встановлюється рівновага:



КІО так само, як і процес електролізу, 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 витягу важкої води заснований на сполученні каталітичного ізотопного обміну з фазовим ізотопним обміном (ФІО). Цей метод дозволяє знизити витрати пари на процес, тому що замість конденсації пари, що виходить зі ступені, і випару конденсату використовують ФІО, що відбувається між водою, що містить меншу кількість дейтерію, і парами води. У даному випадку перехід дейтерію в рідку фазу здійснюється без конденсації пари.

На рисунку 26 приведена принципова схема концентрування важкої води з використанням ФІО.

Електролітичні гази з першої ступені 1 надходять у холодильники 2. Конденсат з холодильників 2 направляється в колону ФІО 3 другі ступені каскаду. Охолоджений водень першої ступені надходить у колону ФІО першої ступені, сюди ж подається вихідна вода. У колону фазового ізотопного обміну другої ступені направляється також водень, збагачений дейтерієм, із другої ступені. Вода з колони ФІО другої ступені надходить у каскад другої ступені, а водень передається в колону ФІО першої ступені. Водень після ФІО в першій

ступені надходить споживачу, а вода - у каскад першої ступені. Вода, збагачена D_2O , виводиться з холодильника третьої ступені.

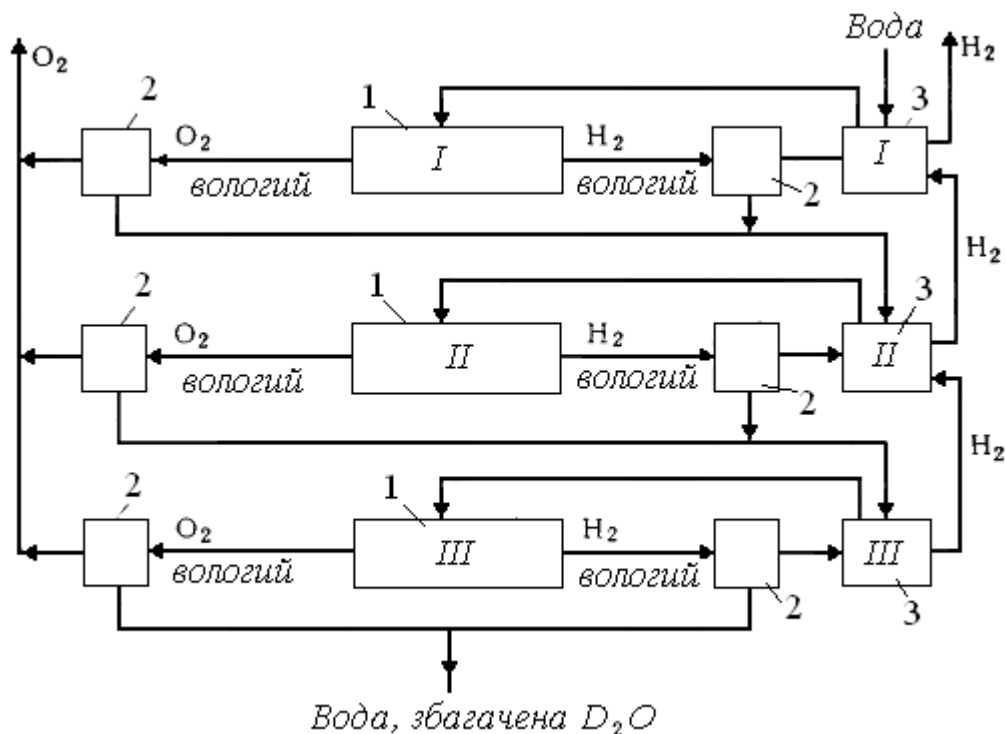


Рисунок 2.6 - Принципова схема установки для концентрування важкої води:

1- ступені електролізу (I-III); 2 - холодильники; 3 - ступені фазового каталітичного обміну (I-III)

2.10 Техніка безпеки

Промислові установки для одержання водню і кисню електролізом води є джерелом підвищеної небезпеки. Порушення технологічного режиму можуть привести до створення вибухонебезпечних концентрацій водню з повітрям, до поразки обслуговуючого персоналу електричним струмом і до хімічних опіків лугом.

Для безпечного ведення процесу електролізу необхідно запобігти можливість утворення вибухонебезпечних концентрацій. З цією метою здійснюється безупинний контроль складу газів, що виходять з електролізерів: не менш одного разу в зміну роблять аналіз газів.

Щоб уникнути поразки персоналу електричним струмом електролізери постачають огороженнями, а навколо електролізерів укладають гумову доріжку. При доборах газових проб апаратник повинний надягти гумові рукавички і гумові боти. Для захисту від хімічних опіків персонал забезпечується бавовняним спецодягом і захисними окулярами. При влученні лугу на шкірні покриви й особливо на слизуваті оболонки необхідно швидко її змити під струменем води.

2.11 Напрямки удосконалювання процесу електролізу води

Незначна частка електролітичного водню в загальному обсязі його виробництва обумовлена високою витратою електроенергії на електроліз. Основні задачі полягають у зниженні питомих витрат енергії, у збільшенні одиничної потужності електролізерів, у зниженні капітальних вкладень.

Для удосконалення процесу можуть бути використані

зниження перенапруги на електродах за допомогою активування поверхні електродів каталітичними добавками;

розвиток робочої електродної поверхні при розробці спеціальних конструкцій електродів (наприклад, пористі електроди), що забезпечують відвід газів із зони електролізу;

підвищення робочої температури електролізу;

підвищення тиску в електролізері;

застосування нових конструкційних і захисних матеріалів.

Одним зі шляхів інтенсифікації є використання твердих електролітів. Електроліз водяної пари з такими електролітами при температурі 800 - 1000°C може бути здійснений при щільності струму до 30 кА/м² і напрузі 1,3 В. Як твердий електроліт застосовуються оксиди ZrO₂, Y₂O₃. Використання твердого полімерного електроліту, що включає перфторвуглецевий полімер з іоноактивними сульфогрупами, дозволяє знизити робочу температуру до 150°C, при цьому при щільності струму близько 20 кА/м² напруга складає 1,75 В.

Інтерес представляє комбінований метод, що включає електроліз з утворенням на катоді водню, а на аноді - продукту, що піддається термічному розкладанню. Проведення процесу по комбінованому методі дозволяє знизити напругу і витрату електроенергії за рахунок зменшення напруги розкладання, зниження перенапруги виділення водню й омичного спадання напруги.

У результаті термічного розкладання анодного продукту одержують вихідне з'єднання, що знову використовують на стадії електролізу.

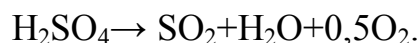
Для одержання водню запропонований цілий ряд процесів, заснованих на різних термоелектрохімічних циклах. Як приклад розглянемо сірчано-кислотний цикл.

На першій стадії цього циклу проводять електроліз розчину сірчаної кислоти, при цьому як катод використовують нержавіючу сталь, а як анод - пористий графіт. В анодну камеру подають сірчану кислоту і діоксид сірки, через катодну камеру циркулюють сірчану кислоту.

Сумарна реакція, що має місце на стадії електролізу:



Друга стадія циклу включає термічне розкладання сірчаної кислоти з утворенням діоксиду сірки



Електроліз ведуть при температурі 60°C, при щільності струму 1 кА/м². Концентрація сірчаної кислоти на вході в електролізер 245 кг/м³, на виході - 600-900 кг/м³. Напруга складає 1,15 В, витрата електроенергії-2,8 квт год/м³ Н₂ (у 1,5-2,0 рази менше, ніж при електролізі лужних розчинів).

Питання для самостійної підготовки

1. Технологічна схема виробництва водню, кисню й важкої води.
2. Теоретичні основи електролізу води під тиском..

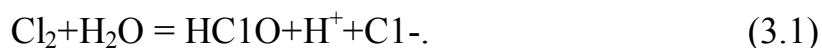
3. Устрій, характеристики електролізерів для виробництва водню, кисню й важкої води.
4. Основи технології одержання важкої води.
5. Принципова схема установки для концентрування важкої води.
6. Характеристики електролізерів фільтр-пресного типу для одержання водню і кисню.
7. Схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізері.
8. Електролізери для роботи під тиском.
9. Техніка безпеки в електролізних виробництвах.
10. Можливі напрямки вдосконалювання процесу електролізу води.

РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ З ОДЕРЖАННЯМ ХЛОРУ, РОЗЧИНІВ ГІДРОКСИДІВ І ВОДНЮ

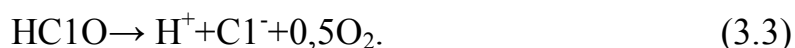
3.1 Властивості, методи одержання й області застосування

Хлор є елементом VII групи Періодичної системи елементів, має атомну масу 35,5. Він у 2,5 рази важче повітря і при 0°C и тиску 101,325 кПа має щільність 3,214 кг/м³. При нормальних умовах це газ жовто-зеленого кольору з задушливим запахом. Гранично припустима концентрація (ГДК) хлору у виробничих приміщеннях складає 1 мг/м³. Хлор робить дратівну дію на верхні дихальні шляхи і слизуваті оболонки очей, викликає набряк легень і отруєння організму. Так, при змісті в повітрі 3·10⁻³ кг/м³ хлору кілька вдихів приводять до летального результату.

При атмосферному тиску і температурі -34,05 °С хлор переходить у рідкий стан, а при температурі -101,6 °С - замерзає. Хлор розчинний у воді і розчинах солей. При розчиненні хлору відбувається його гідроліз:



Поряд з реакцією гідролізу можуть протікати реакції утворення кисню:



Останні дві реакції може каталізувати матеріал апаратури.

При охолодженні хлору до температури нижче, ніж 9,6 °С починають випадати жовті кристали гідрату хлору Cl₂·nH₂O.

При його взаємодії із солями амонію чи аміаком утвориться трихлорид азоту NCl₃. Він є вибуховою речовиною, здатним вибухати при механічних впливах. Суміш хлору з воднем від 5,8 до 88,5 % об. вибухонебезпечна.

Розчини гідроксидів натрію і калію прозорі чи слабо зафарбовані, без запаху. При влученні на шкіру і слизуваті оболонки очей викликають хімічні опіки. ГДК аерозолів 100%-го NaOH 0,5·10⁻⁶ кг/м³.

Для одержання розчинів гідроксидів лужних металів і хлору головним чином використовують електроліз водяних розчинів хлоридів натрію чи калію. Існують три способи виробництва цих хімічних продуктів.

У першому способі застосовують електролізери з катодом зі сталеві сітки чи перфорованого отворами сталевого листа і діафрагмою.

В другому способі використовують електролізери з ртутним (амальгамним) катодом.

У третьому - електролізери зі сталевими сітчастими або листовими катодами і катіонообмінною мембраною.

Аноди в першому і другому способах виготовляють з титанового листа чи сітки зі спеціальним покриттям поверхні з оксидів металів, каталізуючих анодну реакцію. В електролізерах із ртутним катодом, аноди роблять із графіту.

У електролізерах з іонообмінними мембранами застосовують металеві електроди. Незалежно від способу електролізу протікає реакція:



Знаходить застосування одержання хлору електролізом хлороводневої кислоти, при якому використовують аноди і катода з графіту і полімерну діафрагму з полівінілхлориду.

Деяку кількість хлору одержують при виробництві натрію і магнію електролізом розплаву хлоридів металів.

Хлор використовують у виробництві полімерів і розчинників, хімічних засобів захисту рослин, дезинфікуючих засобів, каталізаторів хлорорганічного синтезу, напівпровідників, миючих засобів, барвників, пластифікаторів. Він застосовується у гірничорудній, у кольоровій металургії, для знезаражування води.

Гідроксиди лужних металів необхідні для одержання волокон, пластичних мас, миючих засобів, добрив. Хлор після скраплення може транспортуватися залізничними цистернами, контейнерами й у балонах.

42-50% розчини гідроксидів натрію і калію доставляють споживачам.

Водень використовують на місці виробництва в процесах гідрирування органічних продуктів, синтезу хлориду водню, для одержання водяної пари.

3.2 Сировина для одержання хлору, розчинів гідроксидів лужних металів і водню

Сировиною для одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію є розчини хлоридів.

Джерела хлориду натрію є: кам'яна сіль, що зустрічається у виді покладів: пластових, куполо подібних, линзо подібних, пластово-линзо подібних і ін.; озерна сіль у виді донних відкладень. Джерелом хлориду калію є мінерали сильвініт $KCl \cdot NaCl$ і карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. При виділенні із сильвініту хлориду калію залишається хлорид натрію, що може служити сировиною для одержання гідроксиду натрію.

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

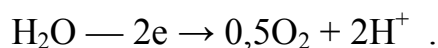
3.3 Діафрагменний метод одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію

3.3.1 Теоретичні основи процесу

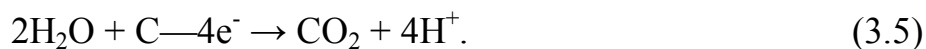
У електролізер, в анодну його частину, подають розчин хлориду металу, розчин фільтрується через діафрагму в катодний простір, відкіля виводиться. На аноді протікає основна реакція окислювання іонів хлору



а також побічні реакції, головна з яких розкладання води

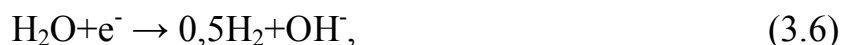


На металевому електроді утвориться молекулярний кисень, а на графітовому за рахунок окислювання вуглецю виходить CO_2 :



Гази виводяться з анодного простору електролізера. У результаті побічних анодних реакцій аноліт підкисляється.

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



Гідроксид-іони прагнуть до анода і, проникаючи в анодну зону, підвищують рН аноліта, сприяючи прискоренню побічних реакцій і реакцій хлору з розчином аноліта.

Для зменшення проникнення гідроксид-іонів в анодний простір застосовують фільтрацію розчину через діафрагму від аноліта до католіту.

Якщо товщина реальної діафрагми менше, ніж δ_{min} , то буде зниження виходу по струму хлору і гідроксиду металу, зниження концентрації хлору в анодному газі, забруднення розчину католіту хлористими з'єднаннями.

При достатній товщині діафрагми підвищення температури приводить до підвищення виходу по струму, а зниження концентрації живильного розчину хлориду до зменшення виходу по струму за рахунок підвищення розчинності хлору в аноліті.

У таблиці 3.1 приведені залежності виходу по струму хлору V_{T_x} , утрат струму на розчинення хлору $V_{\text{T}_{\text{рх}}}$ і на виділення на аноді кисню $V_{\text{T}_{\text{O}_2}}$ при одержанні розчину гідроксиду натрію з концентрацією. При збільшенні товщини діафрагми чи підвищенні щільності струму відбувається зростання концентрації гідроксиду і падіння виходу по струму.

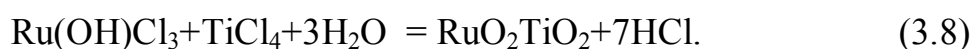
Таблиця 3.1 - Залежність виходу по струму хлору від температури

Вихід	30	70	90
V_{T_x}	0,895	0,949	0,978
V_{Tr_x}	0,082	0,024	—
$V_{T_{O_2}}$	0,013	0,027	—

3.3.2 Анодний процес

У залежності від матеріалу електрода й щільності струму, концентрації хлорид-іона в аноліті і рН може змінитися вихід по струму хлору, склад анодного газу і частка струму, що витрачається на виділення кисню. В електролізерах з діафрагмою використовують графітові чи титанові з електрокаталитическим покриттям аноди. Графітові аноди готують зі штучного графіту. Для цього із суміші нафтового коксу, антрациту і кам'яновугільної смоли спресовують аноди ввиді прямокутних плит, обпалюють їх у печах при 1000-1200⁰С и потім після просочення маслопеком проводять графітацію при температурах 2500-2700 °С.

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 титана в 25%-вой хлороводневої або 56%-вой сірчаній кислоті при 80-90⁰С. Перед протравленням може застосовуватися дробеметна обробка поверхні титана. Після протравляння титанову основу промивають водою, сушать при 30-40 °С и потім на суху поверхню титана наносять водяний розчин $Ru(OH)Cl_3$ і $TiCl_4$. Після висушування розчину на поверхні титана аноди нагрівають до 400-470 °С. При цьому поверхня покривається твердим розчином оксидів титана і рутенію по наступній реакції:



У хлорних електролізерах використовують титанові аноди з покриттям із оксидів рутенію і титана (ОРТА). Можливо застосування анодів з титана з платиновим гальванічним покриттям (ПТА).

У таблиці 3.2 приведений баланс напруги хлорного діафрагменного електролізера БГК-100 (температура електролізу 90 °С, товщина діафрагми 0,25.10⁻² м, відстань між анодом і катодною сіткою 1,4.10⁻² м).

Таблиця 3.2 - Баланс напруги хлорного діафрагменного електролізера БГК-100 при електролізі розчину NaCl

Щільність струму, А/м ²	Статті балансу, В*						Сума, В
	Φ _а	-Φ _к	ΔU _{ел}	ΔU _г	ΔU _{ан}	ΔU _к	
	1,340	0,980	0,300	0,320	0,180	0,060	3,180

3.3.3 Технологічна схема одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію

Принципова технологічна схема одержання гідроксиду натрію, хлору і водню представлена на рисунку 3.1.



Рисунок 3.1 - Принципова технологічна схема виробництва гідроксиду натрію, хлору і водню:

1- розчинення солі; 2 - содово-каустичне очищення розсолу; 3 - нейтралізація розсолу; 4 - електроліз; 5 – упарювання електролітів; 6 - баки-сборники; 7 - готування зворотного розсолу; 8 - охолодження хлору; 9 - сушка хлору; 10 - скраплення хлору; 11 - танки рідкого хлору; 12 - охолодження водню

Отриманий розсіл містить значну кількість зважених часток, а також солі кальцію, магнію, заліза і тому перед подачею на електроліз його очищають.

Отримані луги, вологий хлор і вологий водень до надходження до споживача проходять відповідну обробку.

Електролітичні луги містять 120-140 кг/м³ гідроксиду натрію і 180-200 кг/м³ солі. Для підвищення концентрації розчину гідроксиду натрію роблять упарювання електролітичних лугів. При цьому відбувається випадання солі в осад. Сіль, що називають зворотною, відокремлюють від розчину гідроксиду натрію і використовують для готування зворотного розсолу. В зворотному розсолі міститься 2-3 кг/м³ гідроксиду натрію, що виявляється достатнім для осадження іонів магнію, так що додатково луг не вводять.

Товарна сода каустична (46-50%) після упарювання проходить додаткове очищення від солі, надходить у баки-збірники.

Вихідний з електролізера вологий хлор піддають охолодженню з метою видалення вологи й хлориду натрію, а потім глибокої сушці сірчаною кислотою. Осушений хлор направляють безпосередньо споживачу чи піддають комприміюванню і скрапленню. Зріджений хлор накопичують у сховищах-танках, що знаходяться під тиском, або в кульових ємностях під атмосферним тиском і при температурі нижче, ніж -34°C.

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

Вологий водень піддають сушці шляхом зрошення водою в насадкових колонах, заповнених кільцями Рашига або в колонах без насадки з верхніми розподільними ґратами для води.

Осушений і одночасно відмитий від захопленого з електролізера католіта водень подається споживачам.

3.3.4 Готування й очищення розсолу

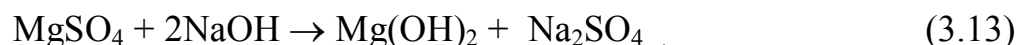
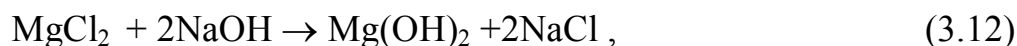
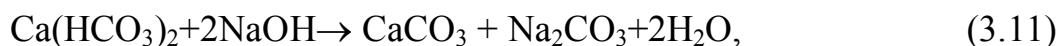
Вимоги, пропоновані до очищеного розсолу (розчину хлориду натрію) на вітчизняних підприємствах і на закордонних заводах, наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Вимоги до очищеного розсолу діафрагменого електролізу, подаваному в електролізери з ОРТА

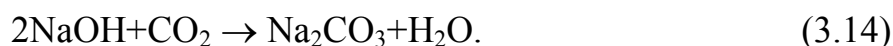
Країна	Склад очищеного розсолу, кг/м ³					
	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NaOH	Na ₂ CO ₃
СНД	≥310	≤5 · 10 ⁻³	≤1 · 10 ⁻³	≤5	0,05-0,1	0,3 – 0,4
США	315-325	5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	0-5	0,1- 0,2	0,5 – 0,6

Розсіл для діафрагменного електролізу повинний мати прозорість 98%, зміст іонів амонію - ні більш 10 мг/л, що виключає нагромадження трихлорида азоту в системі вище небезпечної межі.

Для очищення розсолу від домішок кальцію і магнію застосовують содово-каустичний метод. Очищення засноване на утворенні мало розчинених з'єднань кальцію і магнію. При цьому протікають реакції:



Одночасно осаджується гідроксид заліза. Для осадження магнію використовують луг, що залишається в зворотному розсолі, що надходить з цеху упарювання електролугів. При ступені перетворення солі при електролізі, рівному 0,5, обсяг зворотного розсолу приблизно дорівнює обсягу сирого розсолу, подаваного на очищення. Часто для виключення подачі карбонату натрію на очищення в зворотному розсолі залишають значно більше гідроксиду натрію, чим потрібно для осадження магнію, і піддають зворотний розсіл карбонізації, пропускаючи через нього газу, що містять не менш 6% об. вуглекислий газ. Для цього можуть використовуватися газу котелень, що відходять, газу з печей для плавлення гідроксиду натрію, що утворюються при випалі вапняку. Гідроксид реагує з двооксидом вуглецю по реакції:



Карбонізацію зворотного розсолу ведуть з таким розрахунком, щоб утворилася достатня кількість соди для осадження кальцію і створення необхідного її надлишку в очищеному розсолі-0,3-0,4 кг/м³. При цьому в зворотному розсолі повинний залишатися гідроксид натрію в кількості, достатньому для осадження магнію і створення надлишку лугу в розсолі не менш 0,05 кг/м³.

При відсутності джерел CO₂ застосовують розчини соди. Концентрація Na₂CO₃ у содовому розчині складає 60-80 г/л.

Реакції осадження (3.9)-(3.13) проводять в освітлювачах, що мають зону змішання реагентів і зону освітлення розсолу. У деяких схемах використовують змішання реагентів і розсолу в баках на 1-3 м³ з мішалками, а потім розчин направляють у гравітаційний відстійник Дорра.

Технологічна схема очищення розсолу показана на рисунку 3.2.

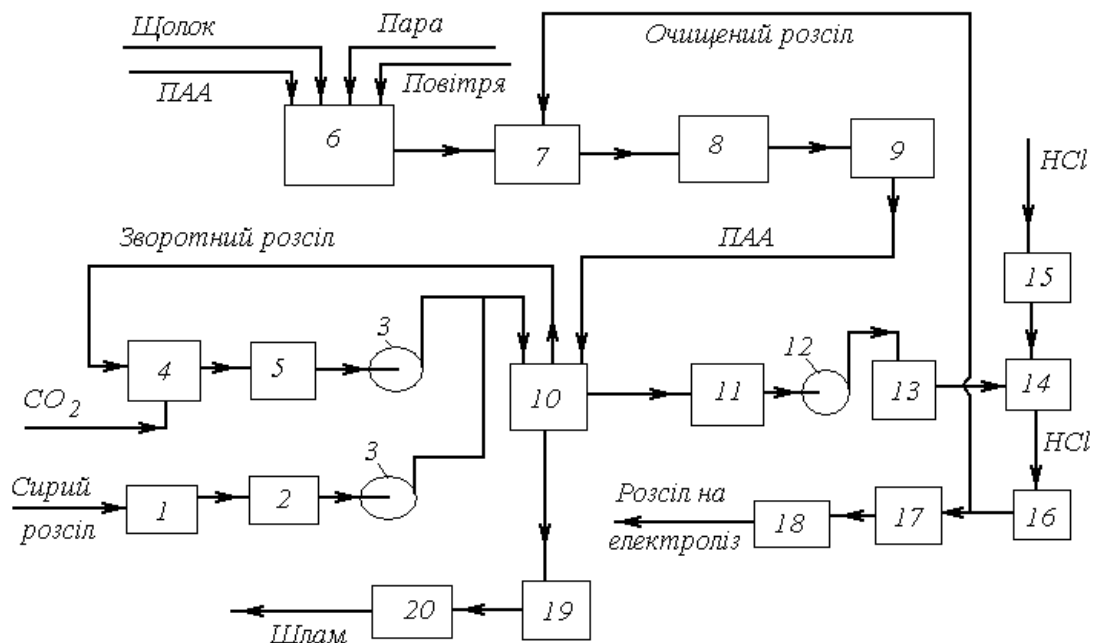


Рис. 3.2 - Принципова технологічна схема очищення розсолу діафрагменного електролізу: 1 - прийомний бак сирого розсолу; 2 - підігрівник сирого розсолу; 3 - насос; 4 - карбонізатор зворотного розсолу; 5 - бак карбонізованого зворотного розсолу; 6 - гідролізер; 7 - збірний бак ПAA; 8 - напірний бак ПAA; 9 - дозатор; 10 - освітлювач; 11 - бак проясненого розсолу; 12 - насос; 13 - фільтр; 14 - змішувач; 15 - напірний бак з розчином HCl; 16 - бак очищеного розсолу; 17 - напірний бак; 18 - підігрівник розсолу; 19 - збірник шламу; 20 - центрифуга

Сирий розсіл з концентрацією 310-315 кг/м³ хлориду натрію надходить у прийомний бак 1, потім у підігрівник 2 і насосом 3 подається через повітряний відокремлювач в освітлювач 10. Зворотний розсіл з концентрацією солі 310 кг/м³ подають двома потоками, один із яких проходить через карбонизатор 4 у прийомний бак 5 і далі у повітряний відокремлювач освітлювача, а другий - безпосередньо в освітлювач. В освітлювач подають також гідролізований поліакриламід (ПАА) - флокулянт, що поліпшує і прискорює освітлення розсолу. Гідролізований поліакриламід готують у гідролізері 6, куди завантажують товарний продукт (8% гель), де піддають обробці при підвищеній температурі електролітичними лугами. У процесі обробки (3 год) 20-40% амідних груп ПАА заміщається на гідроксильні і зростає здатність ПАА коагулювати. Гідролізований ПАА розбавляють очищеним розсолом до концентрації 0,2 - 0,3%. Розведення проводять у баці 7, з якого розчин подають у напірний бак 8, а відтіля через дозатор 9 в освітлювач 10. Подачу 0,2- 0,3%-го розчину ПАА здійснюють з розрахунку 1 л на 1 м³ розсолу, подаваного в освітлювач. Розсіл після освітлителя надходить у збірник проясненого розсолу 11, відкіля насосом 12 подається на фільтрацію на фільтр 13, потім у бак 14 на нейтралізацію надлишкового лугу хлороводновою кислотою, подаваної з бака 15, і далі через баки 16 і 17 і підігрівник 18 - на електроліз. Шлам з освітлювача 10 виводять у збірник 19, відкіля подають на фільтр-преси ФПАК2М-20. Осад з фільтрів відправляють на поховання чи утилізацію, а відфільтрований розсіл повертають у виробництво.

3.4 Апаратура ропного відділення

Одним з використовуваних апаратів є гравітаційний відстійник Дорра (рисунок 3.3). Корпус апарата 1 (сталевий гумований чи бетонний) установлюють на кільцевому фундаменті 2 і центральній опорі 3. У центрі апарата встановлюють сталеву чи бетонну колону, що проходить через порожній вал 4.

На валу кріплять раму 5 і гребки мішалки 6. Привід вала здійснюється від зубчастого колеса редуктора 7, встановленого вгорі колони. Зверху на валу укріплений розподільний шнек, на який подають пульпу з апарата попереднього змішання.

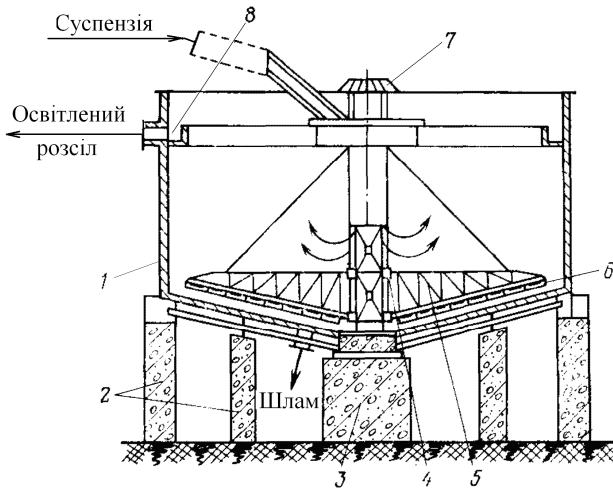


Рис. 3.3 - Освітлювач Дорра:

1 - сталевий чи бетонний корпус; 2 - кільцевий фундамент; 3 - центральна опора; 4 - порожній вал мішалки; 5 - рама; 6 - гребки; 7 - привід мішалки; 8 - переливний жолоб

Пульпа надходить усередину порожнього вала і далі на глибину 3-4 м, де виходить в відстійну зону відстійника. Рідина між стінками вала і відстійника повільно піднімається, а тверді частки під дією сили ваги осідають на дно, де згрібаються мішалкою до центра апарата, відкіля виводяться. Прояснений розсіл надходить у переливний жолоб 8 і виводиться.

Для освітлення розсолу використовують освітлювачи зі зваженим шаром осаду, принцип дії яких заснований на відділенні осаду від розсолу шляхом фільтрації його через зважений ущільнений шар твердих часток гідроксида магнію і карбонату кальцію, підтримуваних у зваженому стані висхідним потоком розсолу.

Іншим освітлювачем зі зваженим шаром осаду є ЦНП-3. У цьому апараті зворотний і сирий розсіл, а також флокулянт і сода роздільно вводять в апарат через тангенціальні сопла. Вище перегородок потік розсолу формує шламовий шар, надлишок якого виводять через вікна в шламовій трубі. Прояснений розсіл надходить у прийомний жолоб і виводиться з освітлювача (рисунок 3.4).

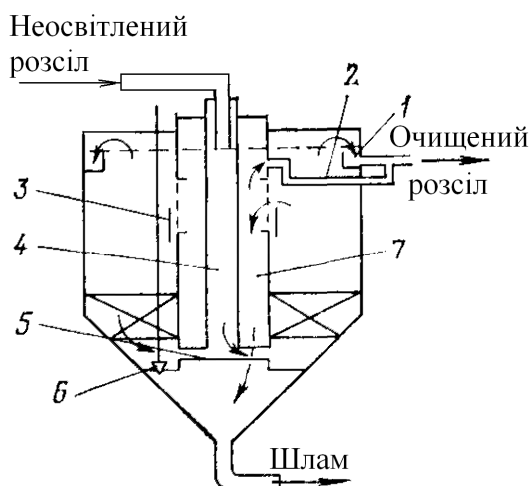


Рисунок 3.4 - Освітлювач ЦНП-3:

1 - прийомний жолоб проясненого розсолу; 2 - труба проясненого розсолу; 3 - заслінка вікна в шламівій трубі; 4 - труба для розподілу не освітленого розсолу; 5 - перегородка, що відокремлює шламоприймальник; 6 - клапан для регулювання випуску крупно дисперсного шламу; 7 - шламова труба

Для глибокого очищення розсолу

використовують фільтри із шаром мармурової крихти. Фільтр має поверхню 24 м². Фільтрація розсолу - 2 м³/(м²год). Фільтр вважається забрудненим, якщо тиск фільтрації перевищує задану величину чи з'являється проскакування твердої фази. Тоді фільтрація розчину переключається на резервний фільтр. Для регенерації застосовують зворотний струм розсолу і повітря. Регенерат направляєється в проміжну ємність, відкіля він потрапляє в освітлювач (рисунок 3.5).

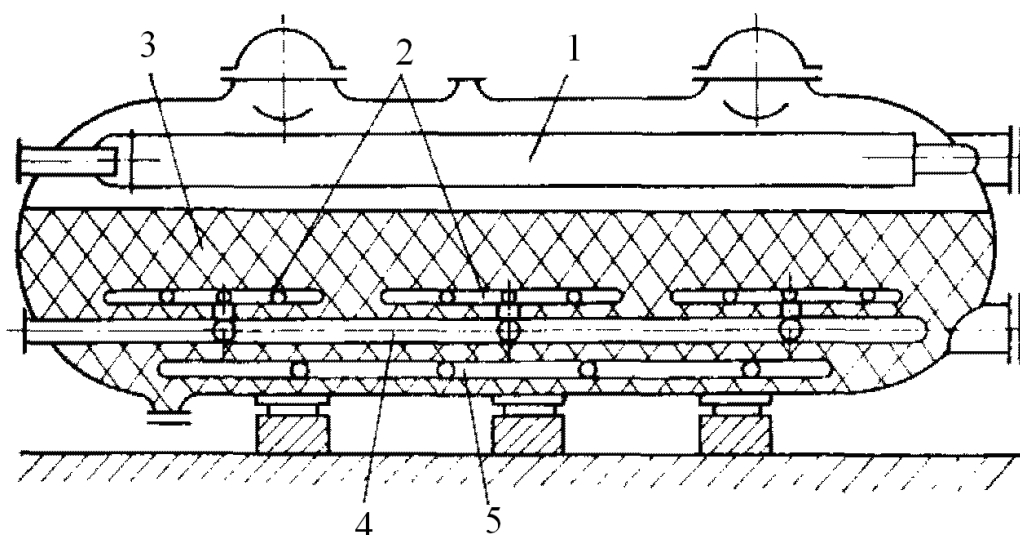


Рисунок 3.5 - Насадковий фільтр: 1 - розподільний жолоб мутного розсолу; 2 - дренажні трубки; 3 - фільтруючий шар (мармурова крихта, кварцовий пісок); 4 - колектор відфільтрованого розсолу; 5 - трубка для подачі стиснутого повітря при регенерації

3.5 Одержання соди каустичної

Соду каустичну діафрагменну випускають за ДСТ 2263-79 сорт РД - вищий (гідроксиду натрію не менш 46%, хлориду натрію не більш 3,0%, карбонату натрію <0,4%, заліза в розрахунку на Fe_2O_3 <0,007%, хлорату натрію <0,25%) чи за вимогою споживачів зі змістом гідроксиду натрію не менш 50%. Її одержують шляхом випаровування електролугів у багатокорпусних випарних системах із двох-, трьох- і чотирьохступеневим використанням пари. Число ступеней випарювання визначається тиском пари, що гріє, $P_{св}$ і тиском сокової пари в останній ступені $P_{посл}$:

$$n = (P_{св} - P_{посл}) / \Delta P_{ср}$$

де $\Delta P_{ср}$ - середній перепад тиску між гріючою і соковою парою в одній ступені, що забезпечує різниця температур

$$\Delta t_p = \Delta t_d + \Delta t + \Delta t_r + \Delta t_{гидр}$$

де Δt_d - температурна депресія розчину в даному випарному апараті, $^{\circ}C$; Δt - різниця температур між парою, що гріє, і киплячим розчином, $^{\circ}C$; t_r - гідростатична депресія, $^{\circ}C$; $t_{гидр}$ - гідравлічна депресія, $^{\circ}C$. Гідростатична і гідравлічна депресії складають 1,5-4,5 $^{\circ}C$.

Схема трьох ступеневої випарної установки показана на рисунку 3.6.

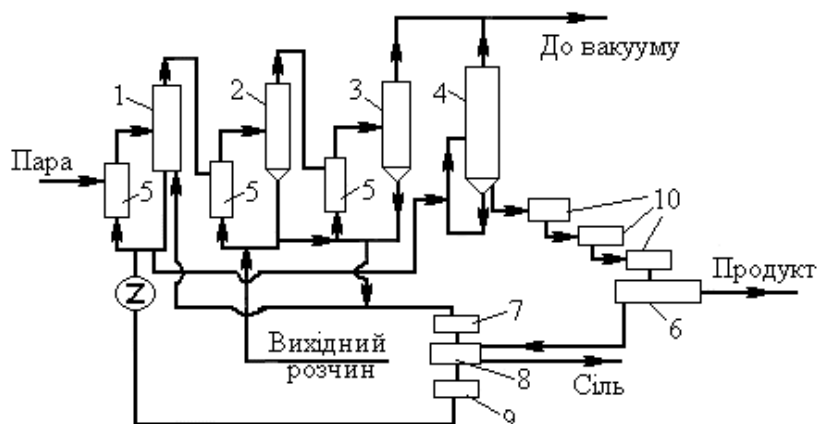


Рисунок 3.6 - Схема трьохстадійного випарювання:

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

Електролітичні луги подають через нагрівальну камеру 5 у випарний апарат другої ступені, потім самопливом у випарний апарат третьої ступені. З апарата третьої ступені луги з концентрацією близько 400 кг/м^3 гідроксиду натрію з повареною сіллю, що виділилася в процесі розпарювання твердою, виводяться в збірник 7, потім на центрифугу 8, де сіль відокремлюється, розчин направляють потім у випарний апарат першої ступені 1. Частину розчину з апарата відводять в апарат 4, що знаходиться під вакуумом, де відбуваються скипання розчину за рахунок температури. Випарений розчин виводять знизу апарата 4, прохолоджують у холодильниках 10, очищають на фільтрах 6 від солі і виводять у виді готового продукту. Свіжу пару подають у камеру 1-го апарата, сокову пару з 1-го апарата направляють у другий, а сокову пару з другого апарата в нагрівальну камеру третього. Сокова пара останнього апарата відсмоктується в баромконденсатор.

Витрата пари на випарювання залежить від концентрації електролугів, з ростом яких він знижується (таблиця 3.4).

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

Розхід пари, т/т	Концентрація NaOH, кг/м^3		
	120	140	160
в трьохступеневій системі	3,2	2,7	2,3
в чотирьохступеневій системі	2,6	2,2	1,9
Кількість випареної води, т/т	6,5	5,4	4,6

У процесі випарювання випадає тверда сіль з розчину. Швидке зниження розчинності відбувається до концентрації гідроксиду натрію 400 кг/м^3 , при цьому випадає чиста сіль, не забруднена сульфатом натрію. При подальшому розпарюванні розчину поряд у тверду фазу випадає сульфат натрію. Тому часто сіль з кінцевих стадій упарювання виводять окремо, щоб не забруднювати сульфатом натрію сіль, отриману на попередніх стадіях.

Сіль після її відмивання від гідроксиду натрію електролитами і зм'якшеною водою, що повертаються у виробництво, розчиняють в апаратах з помилковим дном і направляють у відділення готування очищеного розсолу для електролізу. Якщо сіль забруднена сульфатом натрію, роблять очищення її..

Для відділення сульфату натрію від зворотної солі використовують різний характер залежності спільної розчинності цих солей від температури.

Забруднену сіль промивають при 20 °С концентрованим розчином хлориду натрію, ненасиченим по сульфаті натрію. Відбувається вимивання сульфату з 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 натрію, що випав з розчину, відокремлюють на центрифугах. Сульфат натрію після промивання і сушіння є товарним продуктом і застосовується у виробництві скла. Розсіл після відділення частини сульфату натрію прохолоджують до 20 °С и знову направляють на відмивання солі.

3.6 Апаратура випарних установок

Основними у випарних установках є випарні апарати з природної чи примусовою циркуляцією. Схематично такі апарати показані на рисунках 3.7 і 3.8, на першому з яких зображений випарний апарат з винесеною камерою, що гріє. Напрямок циркуляції розчину в ньому показано стрілками.

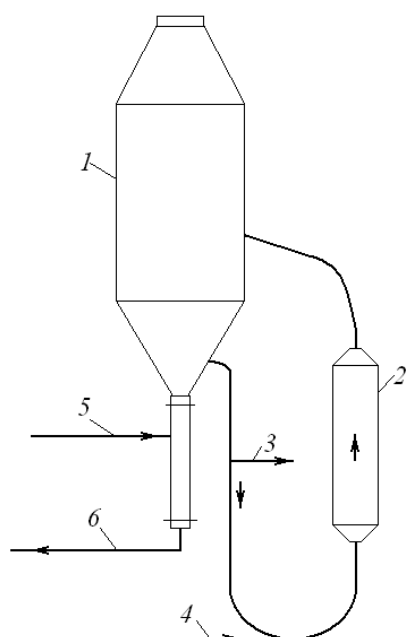


Рисунок 3.7- Випарний апарат з винесеною камерою, що гріє:

1 - корпус; 2 - нагрівальна камера; 3 - вихід упареного розчину; 4 - подача вихідного розчину; 5, 6 - подача і відвід промивної рідини

На рисунку 3.8 показаний випарний апарат із примусовою циркуляцією.

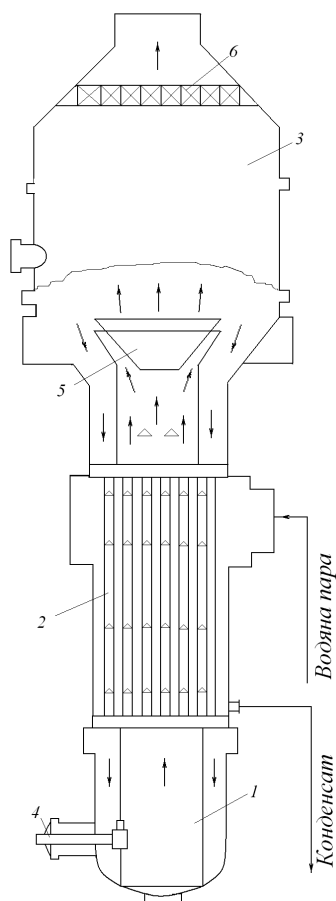


Рисунок 3.8 - Випарний апарат із примусовою циркуляцією:

1- нижня камера для рідини; 2- нагрівальна камера; 3 - камера випарювання; 4 - циркуляційний насос; 5 - дифузор; 6 - бризковловлювач

Апарат має нижню камеру для рідини 1, нагрівальну камеру 2, камеру випарювання 3. Подача вихідного розчину і вихід упареного здійснюється в нижній частині апарата. Циркуляцію в апараті здійснюють за допомогою циркуляційного насоса 4 через трубки камери, що гріє, 2 і дифузор 5. Поряд з випарними апаратами відділення випарювання обладнається центрифугами, фільтрами, теплообмінниками.

3.7 Умови електролізу

Розсіл, подаваний 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 підкисляють хлороводною кислотою до концентрації 2-3 кг/м³ хлориду водню. Електролізери 1 об'єднані в серію з напругою 450 В. Звичайно в серії 120 послідовно включених по струму електролізерів.

Хлор із залу електролізу відсмоктують хлорними компресорами, встановленими у відділенні сушіння хлору, що повинні створювати в електролізерах над анолітом розрідження в 100 Па. Зростання розрідження в анодному просторі може привести до відриву діафрагми від катода й аварійній зупинці електролізера. Щоб виключити таку можливість, на колекторі хлору встановлюють гідрозатвор, принцип дії якого видний з рисунку 3.9, а. Гідрозатвор - емність, з яким з'єднана відвідна трубка хлорного колектора, що має патрубок, занурений у воду на глибину h . Через гідрозатвор здійснюють протоку води і сталість рівня в ньому визначається зливом води з гідрозатвора.

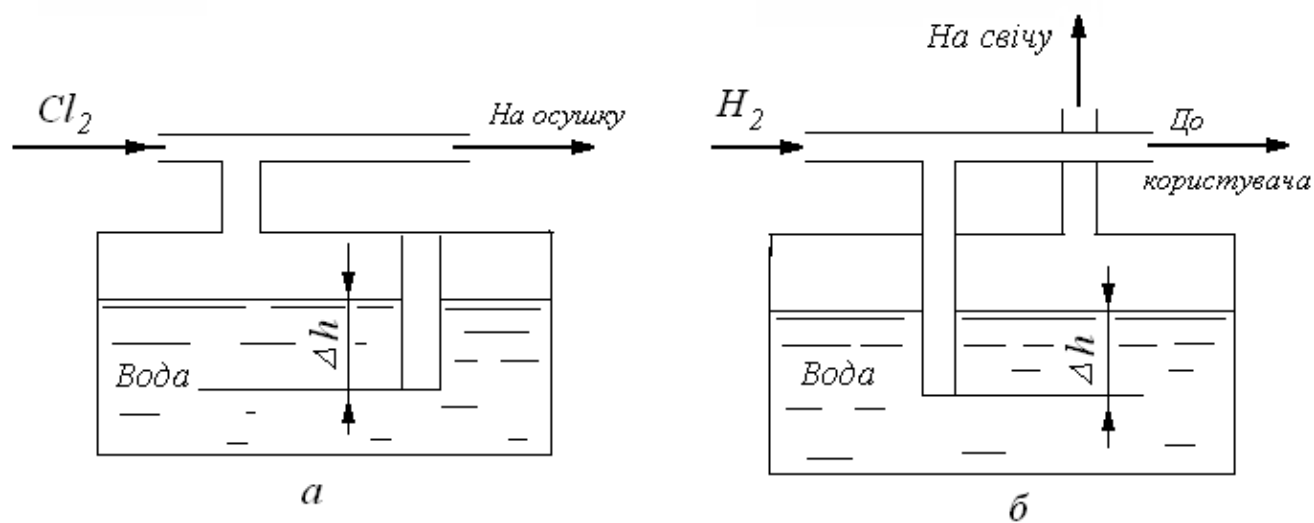


Рисунок 3.9 - Схеми гідрозатворів: а — на хлорі; б — на водні

Через патрубок у верхній частині гідрозатвор повідомляється з атмосферою. При підвищенні розрідження в хлорному колекторі понад установлений рівень, обумовленого глибиною занурення h , відбувається підсмоктування атмосферного повітря в колектор і розрідження падає. Гідрозатвор, установлюваний на колекторах чи водню хлору, призначений для запобігання підвищення тиску, показаний на рисунку 3.9, 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 – огне преградитель, що перешкоджає поширенню вогню усередину свічі при загорянні вихідного газу, або у випадку хлору - на систему поглинання.

Електролуги зі збірного колектора надходять у баки - збірники, установлювані в напрямках в залі електролізу чи в прибудові до залу. Зі збірників електролуги перекачують у цех випарювання. Водень і хлор направляють на охолодження і подальшу обробку.

3.8 Виготовлення діафрагм

Принципова схема осадження азбестової діафрагми на катоди хлорних електролізерів показана на рисунку 3.10.

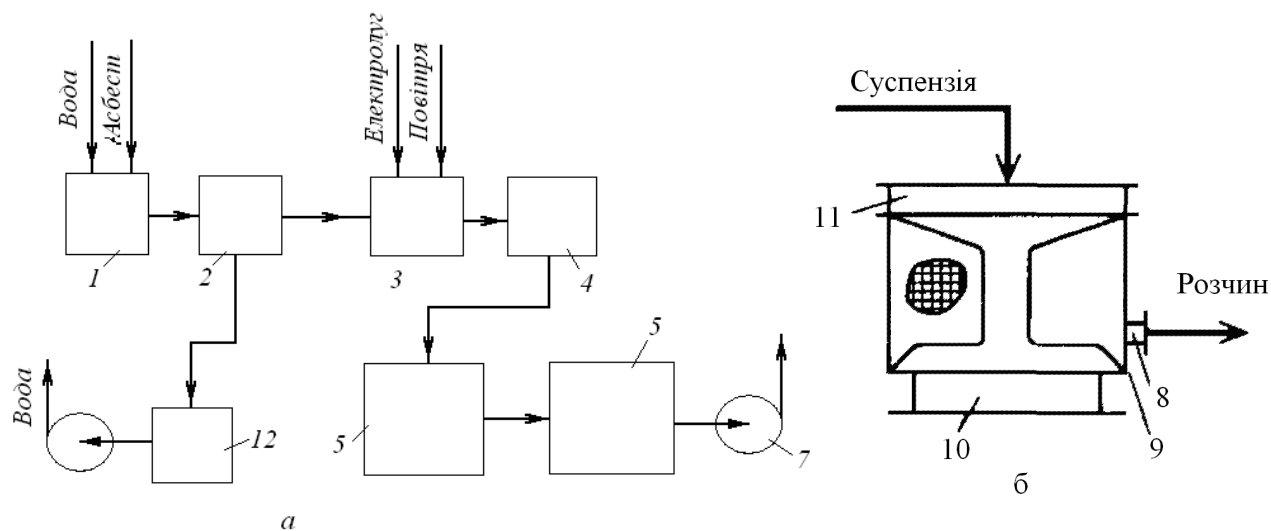


Рисунок 3.10 - Принципова схема осадження азбестової діафрагми (а) і вузол насмоктування (б): 1 - ролл; 3 - фільтр; 3 - бак для готування азбестової суспензії; 4 - напірний бак; 5-електролизер; 6 - ресивер; 7 - вакуум-насос; 8 - штуцер для висновку розчину; 9 - корпус катода; 10 - піддон; 11 - приставний корб; 12 - збірна ємність води

Діафрагма на катоді хлорного електролізера повинна володіти однорідністю, визначеної протеканістю й електричним опором, механічною і

хімічною стійкістю. Вона повинна забезпечити при електролізі низьку напругу і високий вихід по струму, виключити змішування електродних газів. Тривалість роботи діафрагми повинна бути великою, щоб скоротити витрати праці на розбирання електролізерів, зняття старої і нанесення на катод нової діафрагми.

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

Спочатку азбест (рисунок 3.10, а) завантажують у масний ролл 1, куди подають воду. У масному роллі азбест розпушується і розбивається на окремі волокна. Після ролла пульпа азбесту подається на фільтр 2, де азбест відокремлюється від води, після чого надходить у бак 3 для готування суспензії азбесту. У бак 3 подають охоложену електроліту і повітря. У результаті перемішування азбест рівномірно розподіляється по обсязі розчину, утворюючи стійку суспензію. Дозу суспензії подають у бак 4 і з нього у внутрішній простір катода. Електроліту безупинно відсмоктують у ресивер 6 за допомогою вакуум-насоса 7, при цьому азбест осаджується на сітку, а розчин виводять через штуцер у корпусі катода 8. Для забезпечення рівномірного нанесення азбесту на поверхню сітчастого катода корпус катода 9 (рисунок 3.28, б) установлюють на піддон 10 і нарощують його висоту за допомогою приставного короба 11.

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

При виготовленні азбополімерної діафрагми в азбестову суспензію вводять тонкодисперсний порошок чи волокна полімеру, що забезпечує зв'язок суспензії з полімером. Суспензію азбесту, на волокнах якого сорбирується полімер, усмоктують на катод електролізера.

Азбополімерну діафрагму спочатку сушать як звичайну азбестову, а потім при температурі 300-400 °С с тим, щоб забезпечити розм'якшення полімеру в діафрагмі і скріплення їм волокон азбесту.

Готова діафрагма з азбесту повинна мати масу $1,8 - 2,0 \text{ кг/м}^2$ катодної сітки, а з азбесту з полімером - $1,6 - 1,8 \text{ кг/м}^2$.

Перед нанесенням діафрагми катоди, що були в роботі, ретельно очищають від слідів старої діафрагми й іржі.

Азбополімерна діафрагма має більш низький, чим азбестова, електричний опір, спадання напруги на ній на $0,1 \text{ В}$ нижче. Крім того, вона має підвищену механічну і хімічну міцність, завдяки чому термін служби азбополімерної діафрагми в 3-4 рази вище.

3.9 Експлуатація електролізерів

Для нормальної роботи електролізерів необхідне виконання регламентних вимог до складу живильного розсолу і концентрації одержуваної електролуги, що повинна містити гідроксиду натрію $120-140 \text{ кг/м}^3$, хлориду натрію $170-210 \text{ кг/м}^3$, сульфату натрію до 7 кг/м^3 . При цьому зміст у електролуги хлорату натрію NaCl_3 звичайно не перевищує $0,3 \text{ кг/м}^3$, а гіпохлорит і карбонат натрію відсутні. Склад анодного газу - хлоргазу, що виходить з електролізера, повинний знаходитися в межах, % об: $\text{Cl}_2 - 96,5-98,0$; $\text{O}_2 - 1,0-2,5$; $\text{H}_2 - 0,1-0,5$; $\text{O}_2 - 0,1-0,3$. Двооксид вуглецю попадає в хлоргаз з анолита, тому що сода, що надходить у нього з розсолем, цілком розкладається. У хлоргазі міститься $0,1-0,5\%$ азоту, що попадає з підсмоктуючим повітрям, тому що електролізер працює з розрідженням в анодному просторі. Водень, виведений з електролізера, повинний містити не менш $99,9\%$ об. водень, інше - повітря. Хлор у водні повинний бути відсутнім. Розсіл подають у електролізер з розрахунку $1,1 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$ на кожен кА навантаження, що забезпечує при оптимальній температурі електроліту $90-95 \text{ }^\circ\text{C}$ одержання електролуги з регламентною концентрацією. Дуже важливо підтримувати високий рівень анолита в електролізері. Рівень анолита повинний бути вище верхньої частини катода з нанесеною діафрагмою не менш чим на $0,3 \text{ м}$ (рисунок 3.11), тому що при цьому забезпечується рівномірна фільтрація через діафрагму. Для зміни протекаемості діафрагми можна зменшувати рівень католита, нахилиючи

вертикальну трубу зливального пристрою, що шарнірно з'єднана з вивідним патрубком електролуги (рисунок 3.12).

Рівень аноліта контролюють за допомогою поплавкового рівнеміра в кришці електролізера, по термометру, швидкість подачі розсолу - за допомогою ротаметра.

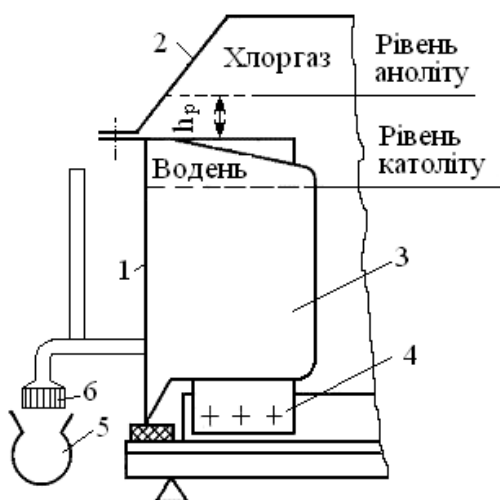


Рисунок 3.11 - Діфрагмений електролізер: 1 - корпус катода; 2 - кришка; 3 - катодний елемент; 4 - анод; 5 - колектор електролугів; 6 - зливальний пристрій

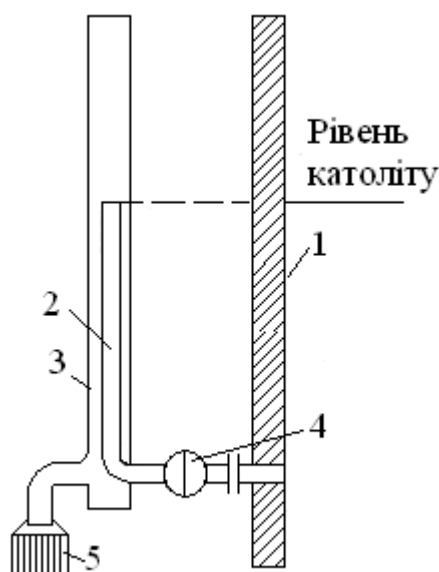


Рисунок 3.12 - Зливальний пристрій:

1 - стінка катода; 2 - внутрішня труба; 3 - зовнішня труба; 4 - шарнір; 5 – переривник струму

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

3.10 Одержання плавеного гідроксиду натрію

Плавлений гідроксид натрію використовується 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 доведенні концентрації до 99% і більше.

Вихідною сировиною для виробництва плавеного гідроксиду натрію є товарна сода каустична - 46-50% мас. Плавку гідроксиду натрію на старих установках, як правило, проводять у дві стадії в чавунних котлах, що обігріваються топковими газами. На рисунку 3.13 наведена схема одержання плавеного гідроксиду Na.

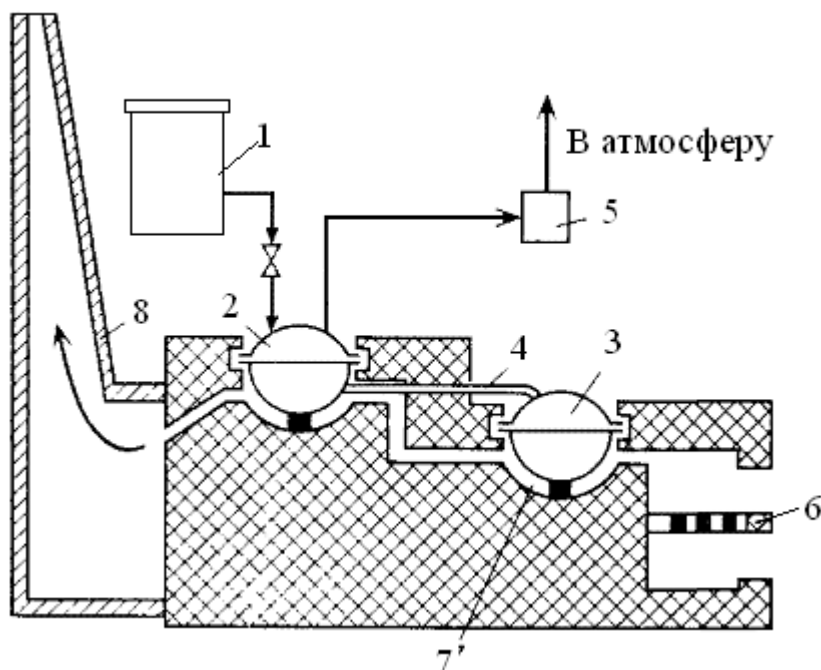


Рисунок 3.13 - Схема одержання плавеного гідроксиду натрію в котлах: 1 — напірний бак; 2 — котел-підігрівник; 3 — котел-плавитель; 4 — переточна труба; 5 — вентилятор; 6 — топлення; 7 — газохід; 8 — димар

Спочатку розчин гідроксиду натрію надходить у котел-підігрівник 2, де упарюється при нагріванні до 300—350 °С до концентрації 90% мас. У процесі упарювання в котел 2 безупинно додають розчин NaOH з напірного бака 1, підтримуючи рівень у котлі постійним. Пару відсмоктують вентилятором 5.

Після того, як котел-підігрівник буде заповнений 90%-вим розплавом

гідроксиду натрію, розплав самопливом перетікає в котел-плавитель 3, де його нагрівають до 500—550 °С у продовж 10—12 год, доводячи концентрацію гідроксиду в розплаві до 96—99% мас.

Отриманий розплав гідроксиду натрію відстоюють при температурі 350 °С у продовж 12 год, після чого верхній прояснений шар розплаву перекачують заглибним насосом на кристалізацію. Донний забруднений оксидами заліза й інших домішок шар, що залишається після відкачки проясненого розплаву, теж відсмоктують, прохолоджують, розчиняють у воді й направляють на стадію упарки електролугів діафрагменного електролізу. Розплав, що надійшов на кристалізацію, осідає на стінках обертового барабана - кристалізатора, з яких зрізується ножом і відділяється у вигляді лусочок. Лусочки плавленого гідроксиду натрію затарують 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 котлах малопродуктивний, володіє недоліками, у зв'язку із чим на сучасних установках замінений на безперервні процеси.

На рисунку 3.14 показана схема установки безперервної плавки гідроксиду натрію.

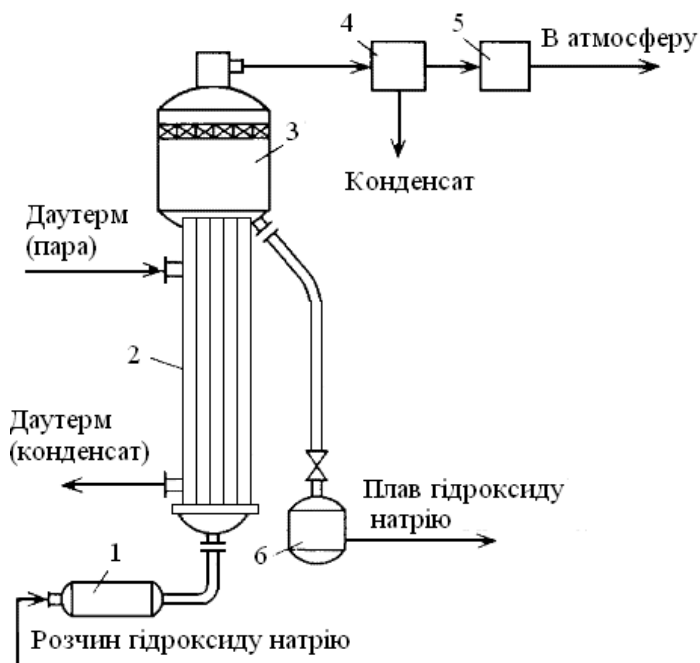


Рисунок 3.14 - Установка безперервного одержання плавленого гідроксиду натрію: 1 - підігрівник розчину; 2 - випарник; 5 - сепаратор; 4 - конденсатор водяної пари; 5 - вентилятор; 6 - збірник розплавленого гідроксиду натрію

Концентрування розчину гідроксиду натрію від 50 до 99% мас. відбувається за один прохід.

Розчин NaOH подають у підігрівник 1, потім він надходить у трубки прямооточного випарника 2, що обігрівається парами даутерма (суміш 26,5%

дифенілу й 73,5% діфенілового ефіру) з температурою 370—380 °С. Зневоднювання проходить у вакуумі. Розчин гідроксиду натрію в трубках закипає, і пара піднімається по трубках і захоплює із собою плівку рідини, що «уповзає» по стінках труб, при цьому з її упарюється вода.

Розплавлений гідроксид натрію надходить у сепараційну частину 3 апарату, звідки пари води відсмоктують вентилятором 5 через конденсатор 4, і перетікає по зливальній трубці в збірник плавленого лугу 6.

Поряд з описаним вище апаратом із плівкою, що піднімається, рідини, де швидкість пари в трубках становить $w = 100$ м/с, використовують апарати з падаючою плівкою розчину, у яких розчин гідроксиду натрію надходить у верхню частину випарника й швидкість пари в трубках істотно нижче - 20—60 м/с. Завдяки більшій низькій швидкості пари, в апаратах з падаючою плівкою зменшується ерозія стінок нікелевих трубок випарника, покритих оксидами нікелю, і їхнє корозійне руйнування.

Одержуваний у плівкових апаратах розплав надходить в установки для випуску плавленого гідроксиду натрію у вигляді кульок діаметром 1 мм, півсфер діаметром 5 мм, циліндричних шматочків обсягом близько 10 см³, лусочок або брусків масою до 50 кг.

Для впакування твердого гідроксиду натрію використовують фольгу, барабани сталеві або картонні з поліетиленовим вкладишем, полімерні мішки.

Технологія одержання плавленого гідроксиду калію аналогічна технології одержання плавленого гідроксиду натрію.

Питання для самостійної роботи

1. Властивості хлоридів лужних металів.
2. Методи одержання лугів.
3. Властивості хлору
4. Властивості водню і кисню.
5. Що є сировиною для одержання хлору, розчинів гідроксидів лужних металів і водню
6. Теоретичні основи одержання хлору і розчинів гідроксидів натрію і калію.

7. суть діафрагменного методу електролізу водних розчинів.
8. Що відбувається при анодному процесі?
9. Нарисуйте технологічну схему одержання хлору, розчинів гідроксидів натрію і калію.
10. Яким чином готують і очищують розсіл
11. Нарисуйте принципову технологічну схему очищення розсолу діафрагменного електролізу.
12. Освітлювач Дорра: устрій, робота, призначення.
13. Освітлювач ЦНТП-3: устрій, робота, призначення.
14. Насадковий фільтр: устрій, робота, призначення.
15. Вимоги до якості соди каустичної діафрагменної.
16. Схема трьостадійного випарювання.
17. Принципові схеми випарних апаратів.
18. Умови електролізу розчинів хлоридів натрію і калію.
19. Технологія виготовлення азбестових діафрагм.
20. Питання експлуатації діафрагменних електролізерів.
21. Якість плавленого гідроксиду натрію.
22. Схема одержання плавленого гідроксиду натрію в котлах
23. Установка безперервного одержання плавленого гідроксиду натрію.

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

4.1 Виробництво розчинів гіпохлорита натрію

4.1.1 Властивості, методи одержання й області застосування

Гіпохлорит натрію NaClO - сіль хлорноватистої кислоти утворює зеленувато-жовті кристали, що при нагріванні вище $40\text{ }^\circ\text{C}$ розкладаються з утворенням хлориду натрію і кисню. При охолодженні концентрованих розчинів гіпохлорит створює пентагідрат $\text{NaCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Водяні розчини гіпохлориту натрію одержують хімічним й електрохімічним методами.

Хімічний метод заснований на хлоруванні 20%-вих розчинів NaOH :



Електрохімічний метод заснований на електролізі розчинів хлориду натрію, здійснюваним у електролізерах із графітовими, оксидно-рутенієвими або платинованими анодами без діафрагми. У процесі електролізу



Перевагою електрохімічного методу є його простота, доступність сировини, можливість створення пересувних установок, можливість переробки морської води і розсолів з концентрацією $200\text{-}250\text{ кг/м}^3$

Водяні розчини гіпохлориту натрію знаходять застосування в якості дезинфікуючих і відбілюючих засобів.

4.1.2 Стійкість водяних розчинів гіпохлориту натрію

Швидкість розкладання гіпохлориту натрію залежить від температури. Наприклад, у чистому лужному розчині NaCl , що спочатку містить 50 кг/м^3 активного хлору*, концентрація його зменшується наполовину при кімнатній температурі за 2 роки, при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$ зниження концентрації активного хлору удвічі відбувається вже через 13 діб, а при $100\text{ }^\circ\text{C}$ 5 год. При відсутності домішок лужні розчини гіпохлориту натрію при низьких температурах досить

стабільні і можуть зберігатися тривалий час. Розчини, одержувані електролізом нейтральних розчинів хлориду натрію чи морської води, стабілізують уведенням гідрокарбонату (до 10 кг/м^3) чи гідроксиду натрію.

Швидкість розкладання розчину NaClO збільшується з підвищенням його концентрації. Експериментальні дані при кімнатній температурі:

Початкова концентрація NaClO , кг/м^3	250	100	50	25
Період половинного розкладання, міс.	0	7	24	60-72

У процесі розкладання гіпохлориту натрію розчин збагачується хлоридом натрію. На швидкість розкладання розчинів гіпохлоритов сильний вплив робить дія світла, тому ці розчини зберігають у темряві.

На стійкість водяних розчинів гіпохлоритів істотно впливає наявність у них домішок металів. Каталітична активність цих металів зменшується в наступному ряді: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al}$. Домішки заліза і нікелю можуть попадати в розчин гіпохлоритів при корозії сталевих апаратів, трубопроводів і арматури.

Активний хлор виділяється при взаємодії розчинів кисневих з'єднань хлору з хлороводневою кислотою.

Для забезпечення стабільності одержуваних розчинів NaClO установлені гранично припустимі концентрації домішок цих металів (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 – Гранично припустимі концентрації домішок у гіпохлориті натрію

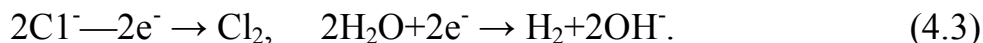
Домішки	Co	Ni	Cu	Fe	Al
ГДК, %	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$

Здатність деяких металів прискорювати процес розкладання розчинів гіпохлориту натрію використовують для видалення активного хлору зі стічних вод перед їх скиданням у каналізацію.

Для підвищення стійкості розчинів гіпохлориту натрію вводять сульфат магнію. Це приводить до утворення гідроксиду магнію, що, у свою чергу, адсорбує іони металів. З цією же метою вводять азбестове волокно. Як стабілізуючі добавки використовуються силікат натрію, борна кислота.

4.1.3 Теоретичні основи процесу одержання гіпохлориту натрію

На аноді відбувається розряд іонів Cl^- з утворенням хлору, а на катоді утворюються гідроксид-іони і водень. Процеси, що протікають при цьому, описуються рівняннями:



Одночасно на аноді протікають розряди гідроксильних іонів чи води:



При збільшенні концентрації гіпохлориту, при підвищенні рН електроліту на аноді прискорюється електрохімічне окислювання :

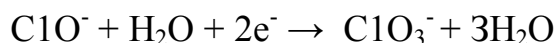


Одночасно в обсязі електроліту відбувається утворення хлоратів:



Побічні процеси є небажаними, тому що крім зниження виходу по струму відбувається забруднення розчину хлоратом натрію.

На катоді йде відновлення гіпохлориту натрію і хлорату натрію.



Швидкість підведення ClO^- і ClO_3^- до катода можна знизити введенням в електроліт добавок, що утворюють на катоді пористі плівки. Для цієї мети використовуються дихромати натрію чи калію – 4 - 10 кг/м³. Застосовується CaCl_2 . Дія хлориду кальцію виявляється в лужному середовищі, а добавки хромових солей забруднюють продукт. Запропоновано використовувати катоди, виконані з нержавіючої сталі з високим змістом хрому чи з хромовим покриттям.

Перемішування електроліту прискорює доставку іонів ClO^- і ClO_3^- до поверхні катода і знижує вихід продукту. Проте на практиці електроліз ведуть з перемішуванням електроліту, тому що це сприяє взаємодії продуктів з утворенням гіпохлориту натрію і виключає втрати хлору з електролізними газами.

Для усунення побічних процесів використовують нейтральні розчини хлориду натрію високої концентрації при температурі 20 - 25°C, обмежують концентрацію гіпохлориту натрію і підтримують високу щільність струму.

Звичайно електролізу піддають розчини, що містять 50-100 кг/м³ NaCl, а в деяких випадках і близько 20 кг/м³ (морська вода).

На рисунку 4.1 приведена залежність виходу по струму, витрати електроенергії і хлориду натрію при електролізі розчину хлориду натрію з вихідною концентрацією 15% від концентрації гіпохлориту натрію в розчині.

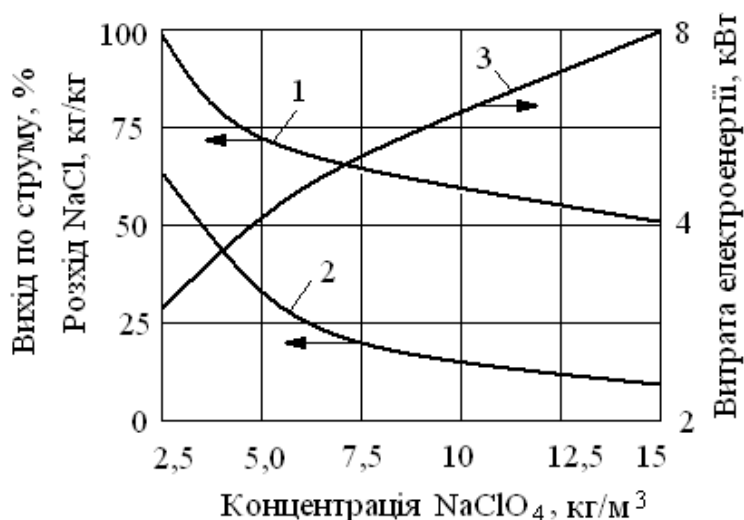


Рисунок 4.1 - Залежність виходу по струму, витрат електроенергії і витрати NaCl при електролізі 15%-ного розчину хлориду натрію від концентрації одержуваного гіпохлориту натрію: 1 - вихід по струму; 2 - питома витрата хлориду натрію; 3 - питома витрата електроенергії

У таблиці 4.2 приведені результати іспитів платино-титанових анодів (ПТА) і оксидно-рутениєвих титанових анодів (ОРТА) при електролізі 5%-го розчину NaCl при температурі 25 °C и різних значеннях потенціалу анода. Ці дані отримані при низьких концентраціях гіпохлориту натрію. При одержанні більш концентрованих розчинів вихід по струму знижується.

Оптимальна щільність струму при електролізі з використанням ОРТА складає 1,5-2,0 ка/м². Вихід по струму на ПТА практично не змінюється від щільності струму в інтервалі 1,0-4,0 ка/м².

Таблиця 4.2 - Залежність виходу по струму гіпохлориту натрію від потенціалу ОРТА і ПТА

Потенціал, В (н. в. э.)	Вихід по струму, %		Потенціал, В (н. в. э.)	Вихід по струму, %	
	ОРТА	ПТА		ОРТА	ПТА
1,28	24		1,60	98	-
1,40	73	70	1,70	74	97
1,575	85	—	2,20	—	94

Для одержання розчину гіпохлориту натрію безпосередньо на місці споживання, наприклад для знезаражування різних предметів, може використовуватися пристрій, представлений на рисунку 4.2.

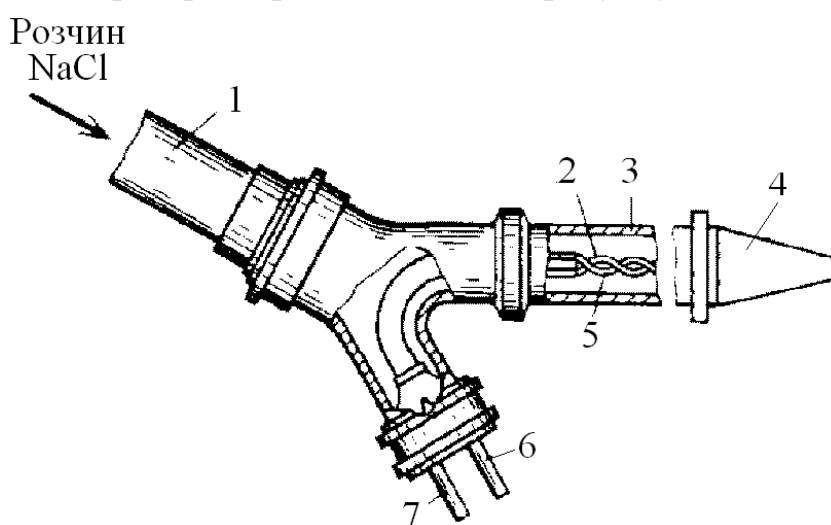


Рисунок 4.2 - Пристрій для одержання і розпилення розчину гіпохлориту: 1,3 - трубопроводи; 2, 5 - електроди; 4 - наконечник; 6,7 – контакти

По трубопроводу 1 під тиском подається розсіл чи морська вода. У трубопроводі 3 відбувається процес електролізу і через наконечник з вузьким отвором 4 розприскується розчин гіпохлориту натрію. До електродів 2 і 5, розміщених у трубопроводі 3, через контакти 6 і 7 підводиться електричний струм. Для одержання розчинів гіпохлориту натрію розроблені електролізери невеликої потужності, що можуть бути убудовані в трубопроводи, що подають розчин гіпохлориту споживачу чи по якому транспортуються забруднені стоки.

Техніка безпеки. У процесі електрохімічного виробництва розчину гіпохлориту натрію необхідно дотримувати вимоги правил електробезпечності. Для захисту обслуговуючого персоналу від струмопровідних частин

устаткування використовують ізолюючі підставки, коврики, галоши, рукавички.

4.2 Виробництво хлоратів калію і натрію

4.2.1 Властивості, методи одержання й області застосування

Хлорати натрію (NaClO_3) і калії (KClO_3)-солі хлорноватої кислоти — безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді й деяких органічних розчинниках. Хлорати натрію й калію є сильними окислювачами, 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°C . При температурі 630°C хлорат натрію розкладається з вибухом. Він також може вибухати при ударі й терті в присутності сірки, фосфору, органічних речовин. Теплота утворення NaClO_3 350 кДж/моль, теплота плавлення— $22,15$ кДж/моль, теплота розчинення 1 моль в 800 моль води $22,5$ кДж.

Розчинність хлорату натрію у воді при різних температурах показано в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Розчинність хлорату натрію у воді

Температура, $^\circ\text{C}$	-15	10	60	100
Розчинність, кг/м^3	580	667	920	1217

Видно, що розчинність збільшується з підвищенням температури. На розчинність NaClO_3 у воді впливає хлорид натрію, при цьому зі збільшенням концентрації хлориду натрію розчинність хлорату натрію знижується.

Хлорат натрію випускається у вигляді розчину й у вигляді твердого продукту. Твердий хлорат натрію, що містить $99,0$ — $99,5\%$ 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.

Хлорат калію утворює пластинчасті кристали з температурою плавлення 356°C. Температура розкладання $KClO_3$ становить 400 °C, причому присутність MnO_2 , Fe_2O_3 знижує температуру розкладання до 150—200 °C. При ударі, терті в суміші із сіркою, фосфором, органічними речовинами й при нагріванні вище 550 °C хлорат калію вибухає. Суміші хлорату калію із солями амонію, амінами й гідразинами піддані самозайманню. Теплота утворення $KClO_3$ 332,2 кДж/моль, теплота розчинення 1 моль в 800 моль води — 42,98 кДж.

Розчинність $KClO_3$ зменшується в присутності хлориду калію й сильно збільшується з підвищенням температури(таблиця 4.4).

Таблиця 4.4 – Розчинність хлорату калію у воді

Температура, °C	0	50	100
Розчинність, кг/м ³	32,8	170,4	462,5

Хлорат калію випускається у твердому виді (зміст $KClO_3$ 99,7—99,8% мас.). При змісті вологи до 7% допускається впаковувати $KClO_3$ у дерев'яні бочки з обгортковим папером.

Виробництво хлоратів лужних металів у світі становить 1 млн. т/рік. Хлорат натрію використовується для одержання двооксиду хлору, застосовуваного для відбілювання целюлози, тканин і знезаражування вод, одержання перхлоратів і хлоратів інших металів, а також як дефоліант і у виробництві гербіцидів.

Хлорат калію використовується в вибухових речовинах і в запальних сумішах для сірникових голівок. Його можна використовувати для травлення металів і лабораторного одержання кисню.

4.2.2 Теоретичні основи процесу виробництва хлоратів калію і натрію

Одержання хлорату відбувається через стадію утворення гіпохлориту.

Зниження рН розчину електроліту приводить до зменшення розчинності

хлору, що виділяється, у розчині електроліту й сприяє його віднесенню електролізними газами.

Проведення електролізу з анодами із платинованого титану, PbO_2 або з окисно-рутенієвими титановими анодами (ОРТА) дозволяє підвищити ступень перетворення хлориду в хлорат, тому що в цьому випадку величина граничної концентрації хлориду нижче.

4.2.2.1 Температура електролізу

Підвищення температури знижує напругу електролізу й збільшує швидкість утворення хлорату по хімічному механізмі. Разом із цим її збільшення приводить до зниження стійкості матеріалу анода. На практиці при роботі із графітовими анодами температуру електролізу підтримують не вище $40\text{ }^\circ\text{C}$. При використанні анодів з PbO_2 або окисно-рутенієвих анодів температура може підтримуватися близько $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Як анодні матеріали використовувалися платина, магнетит і графіт. У цей час ці матеріали замінюються анодами на титановій основі з активним шаром із платини або ОРТА. Використання ОРТА забезпечує високий вихід по струму хлорату ($92\text{—}94\%$ при досягненні залишкової концентрації $NaCl\ 45\text{—}60\text{ кг/м}^3$), однак підвищене значення потенціалу анода в хлоратном електролізері (у порівнянні з анодним потенціалом у хлорних електролізерах) знижує корисне використання рутенію в ОРТА. У цьому зв'язку більше 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 вуглецевисту 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 по струму.

$$W=A \cdot U / V_t,$$

де W - питома витрата електроенергії постійного струму, kВтгод на $1\text{ т } NaClO_3$

або KClO_3 (у перерахуванні на 100%-вий продукт); U - напруга на осередку, V ; W - вихід по струму, частки одиниці; A - коефіцієнт.

При визначенні витрати електроенергії в процесі електролізу з одержанням хлорату натрію коефіцієнт A дорівнює 1510 $\text{kA}\cdot\text{год}/\text{т}$, а при одержанні KClO_3 — 1313 $\text{kA}\cdot\text{год}/\text{т}$.

У промисловій практиці використовуються два різновиди технологічних схем: періодична й безперервна.

4.2.3 Періодична схема одержання NaClO_3

В процесі електролізу по періодичному принципі відбувається утворення гіпохлориту, а потім хлорату натрію. Зміст гіпохлориту в електроліті збільшується до досягнення стаціонарної концентрації, що визначається співвідношенням швидкостей утворення NaClO і NaClO_3 . У результаті концентрація хлориду натрію постійно зменшується, а хлорату натрію збільшується. Зміна складу електроліту обумовлює зміна одного з основних показників процесу електролізу — виходу по струму, що зменшується із часом інтенсивно при зміні NaCl в електроліті менш 100—120 $\text{кг}/\text{м}^3$. Крім цього, зниження концентрації NaCl приводить до прискореного зношування анодів.

Забезпечення максимального виходу по струму в цьому випадку досягається підтримкою оптимального температурного режиму електролізу й необхідного значення рН розчину електроліту. При одержанні NaClO_3 в електролізерах із графітовими анодами процес припиняють при концентрації NaCl менше 100 $\text{кг}/\text{м}^3$.

По закінченні електролізу хлорид-хлоратний розчин зливають із електролізерів і направляють після очищення від активного хлору на випарювання. При випарюванні відбувається часткова кристалізація NaClO_3 . Упарений розчин надходить у кристалізатори, у яких при охолодженні виділяють кристали хлорату натрію.

4.2.4 Безперервна каскадна схема одержання NaClO_3 з випаркою

Каскадна схема звичайно містить 4-6 електролізерів, включених послідовно по ходу електроліту, при цьому в кожному електролізері встановлюються стаціонарні концентрації хлориду й хлорату. Для забезпечення рН розчину електроліту в електролізери подають хлороводневу кислоту. На рисунку 4.3 представлена технологічна схема одержання хлорату натрію із застосуванням випарки.

Сировина - природна сіль подається в бак 1, постачений мішалкою. У цей же бак подають матковий розчин, отриманий після кристалізації хлорату натрію, зворотну сіль зі стадії випарки й реагенти: розчин кальцинованої соди, розчин гідроксиду натрію для видалення домішок магнію й при необхідності розчин хлориду барію для виведення 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.

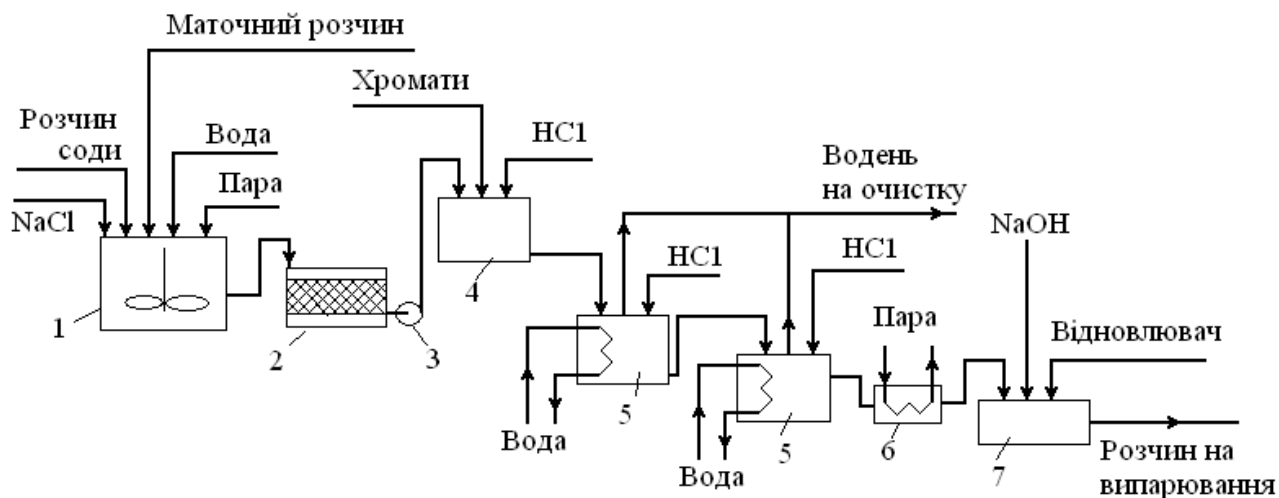


Рисунок 4.3 - Технологічна схема одержання хлорату натрію із застосуванням випарки: 1 - бак для готування й очищення розсолу; 2 - фільтр; 3 - насоси; 4 - напірний бак; 5 - електролізери; 6 - збірник електроліту; 7 - бак для дехлорировання електроліту

З напірного бака 4 розсіл надходить у каскад електролізерів 5. Живильний розсіл має (кг/м³): NaCl —280, NaCl_3 —40—80, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —3—6 (р = 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 каскаду, концентрація NaCl становить не менш 100 кг/м³, а концентрація NaCl₃ 350 кг/м³, концентрація активного хлору близько 3—4 кг/м³. Вихід по струму хлорату натрію — 85%. З електролізерів хлорид-хлоратний розчин надходить у збірник 6, постачений підігрівником, де основна кількість гіпохлориту переходить у хлорат. Зі збірника 6 розчин направляють у бак 7, у який для остаточного видалення активного хлору вводять відновлювачі (форміат натрію, карбамід і ін.) і гідроксид натрію. Дехлорований хлорид-хлоратний розчин перекачують на двокорпусну випарну установку. Зворотну сіль відокремлюють від розчину на центрифугах і направляють у бак 1.

Склад розчину після випарки: KClO₃ 850—950 кг/м³, NaCl 80—90 кг/м³.

Електролітичний водень очищають від хлору промиванням у насадочних колонах розчинами гідроксиду й тіосульфату натрію й очищують від кисню на каталізаторі.

В таблиці 4.5 представлені зразковий склад й рН розчинів при одержанні хлорату натрію без випарки.

Таблиця 4.5 - Зразковий склад й рН розчинів при одержанні хлорату натрію без випарки

Сполука, кг/м ³	Вихідний розчин	Розчин після каскаду електролізерів
NaCl	200	100—120
NaClO ₃	340	500—550
Na ₂ Cr ₂ O ₇	3—8	3—8
Активний хлор	-	3—4
рН	5,6—5,8	5,8—6,2

Склад розчину електроліту (кг/м³) по електролізерам в 4-східчастому каскаді може змінюватися, як це показано в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 - Склад розчину електроліту (кг/м³) по електролізерам в 4-східчастому каскаді

Щабля	1	2	3	4
Склад, кг/м ³				
NaCl	172	149	126	105
NaClO ₃	380	430	480	530

При експлуатації електролізерів із графітовими анодами при щільності струму 0,7—1,0 кА/м² і температурі 40 °С середня напруга за тур роботи анодів становить приблизно 3,8—4,2 В, вихід по струму NaClO₃ — 80— 85%, питома витрата електроенергії постійного струму— 7200—7900 кВт/год на тонну товарного NaClO₃.

Розчин, що виходить із останнього електролізера каскаду, підігрівають до 40—50 °С и с метою зниження розчинності NaClO₃ донасичують хлоридом натрію до концентрації 140— 156 кг/м³. Донасичений розчин направляють у кристалізатор, де його прохолоджують до —3—5°С циркулюючим матковим розчином з температурою —8 —10°С. Конструкція кристалізатора дозволяє забезпечити необхідний гранулометричний склад кристалів хлорату натрію.

4.3 Виробництво перхлорату натрію

4.3.1 Властивості, методи одержання й області застосування

Перхлорати мають достатню стійкість, є сильними окислювачами й утворюють вибухові суміші. Перхлорати являють собою кристалічні речовини, більшість із яких легко розчинно у воді. Властивості солей хлорної кислоти наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Властивості солей хлорної кислоти

Показники	NH ₄ ClO ₄	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	Ca(ClO ₄) ₂
Розчинність у воді при 25 °С, кг/100 кг H ₂ O	24,9	59,7	209,6	2,06	188,70
Густина при 25 °С, кг/м ³	1952	2428	2536	2530	2651
Температура плавлення, °С	—	247	482	525	270
Температура розкладання °С,	270	430	482	630	270

Перхлорати чутливі до ударів, тертю й іншим ініціюючим впливам. Перхлорати лужних металів (крім LiClO_4) не мають певної температури плавлення, тому що при нагріванні завжди відбувається їхнє часткове розкладання. Тому наведені температури плавлення ставляться до температур плавлення евтектичних сумішей перхлоратів із продуктами їхнього розкладання.

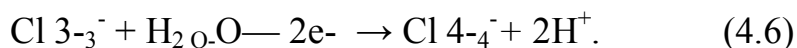
Перхлорат натрію роблять шляхом електрохімічного окислювання хлорату натрію у водяних розчинах. Інші солі хлорної кислоти одержують звичайно нейтралізацією хлорної кислоти відповідними гідроксидами або обмінним розкладанням NaClO_4 з солями інших кислот.

Перхлорати знаходять основне застосування як окислювачі у виробництві вибухових речовин, твердих ракетних палив. Для цієї мети найбільшою мірою використовується перхлорат амонію. Перхлорат магнію є дуже ефективним осушувачем і використовується для очищення газів від вологи.

4.3.2 Теоретичні основи процесу

Багато солей хлорної кислоти можуть бути отримані окислюванням водяних 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 наступним сумарним рівнянням:



Показники одержання перхлорату натрію шляхом електросинтезу визначаються матеріалом електродів, анодною щільністю струму, складом електроліту й температурою.

Процес 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 по струму в цьому випадку невисокий. Найбільш підходящим анодним матеріалом для одержання 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 запропоновано проводити на анодах з двооксиду свинцю, що електролітично осаджується на графітову або титанову основу. При застосуванні анодів з PbO_2 вихід по струму більш низький, чим при використанні платинових.

На електродах з двооксиду свинцю процес ведуть при щільності струму 2—2,5 кА/м^2 і напрузі 4,5—5,0 В. При роботі із платиновими анодами щільність струму становить 4—5 кА/м^2 .

Як матеріал катода застосовується вуглецевиста сталь при роботі із платиновими анодами й нержавіюча сталь при використанні анодів з двооксиду свинцю. Температуру електролізу підтримують у межах 40—60 °С.

4.3.3 Технологічна схема одержання перхлорату натрію

Принципова схема виробництва розчину NaClO_4 представлена на рисунку 4.4.

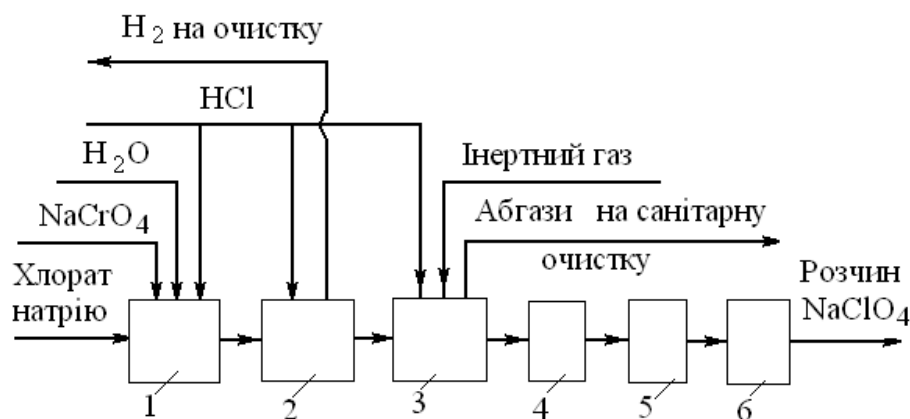


Рисунок 4.4 – Принципова схема виробництва розчину перхлорату натрію:
1 - бак для готування електроліту; 2 - продукційний електролізер; 3 - каскад очисних електролізерів; 4 - відділення очищення від хроматів і важких металів; 5 - апарат для руйнування хлоратів; 6 - збірник очищеного розчину перхлорату 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 NaClO_4 , кристалізації й сушіння перхлорату натрію (рисунок 4.5). При роботі з такої схеми відпадає необхідність очищення розчинів від хлоратів і хроматів.



Рисунок 4.5 - 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

Розчин хлорату натрію готують у баку 1 шляхом розчинення NaClO_4 у матковому розчині, отриманому після кристалізації перхлорату. Концентрація NaClO_4 в електроліті $650\text{—}700\text{ кг/м}^3$. В електроліт вводять NaCrO_4 до $2\text{—}5\text{ кг/м}^3$ або фториди (при використанні анодів з двооксиду 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 $600\text{—}1000\text{ кг/м}^3\text{ NaClO}_4$. 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 KCl з NaClO_4 .

Питання для самостійної роботи студентів

1. Властивості, методи одержання і області застосування гіпохлориту натрію.

2. Стійкість водяних розчинів гіпохлориту натрію.
3. Гранично припустимі концентрації домішок у гіпохлориті натрію.
4. Теоретичні основи процесу одержання гіпохлориту натрію.
5. Платино-титанові аноди (ПТА) і оксидно-рутенієві титанові аноди (ОРТА).
6. Пристрій для одержання і розпилення розчину гіпохлориту.
7. Властивості хлоратів натрію і калію, область застосування цих продуктів.
8. Методи одержання хлоратів натрію і калію.
9. Теоретичні основи одержання хлоратів натрію і калію.
10. Температура процесу одержання хлоратів натрію і калію.
11. Періодична схема одержання NaClO_3 .
12. Безперервна каскадна схема одержання NaClO_3 з випаркою.
13. Зразковий склад й рН розчинів при одержанні хлорату натрію без випарки.
14. Властивості, методи одержання й області застосування перхлорату натрію.
15. Принципова схема виробництва кристалічного перхлорату натрію.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. В.Л. Куббасов, В.В. Банников. Электрохимическая технология неорганических веществ.- М.: Химия, 1980. – 288 с.

Допоміжна

2. Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. Электрохимический синтез неорганических соединений. М.:Химия,1984. – 159 с.
3. Л.М. Якименко. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия,1977. – 264 с.
4. Л.И. Антропов. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа,1984. –520 с.
5. Н.Д. Кошель. Материальные процессы в электрохимических аппаратах. Моделирование и расчет. Киев-Донецк. : Выща школа. – 1986.- 192 с.
6. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А. Технология электрохимических производств. М.: Высшая школа, 1970. – 424 с.
7. А.Н. Батищев. Пособие гальваника-М.: Агропромиздат, 1986. – 192 с.
8. Справочник металлурга по цветным металлам. – М.: Металлургия, 1971. – 560 с.

Навчальн е видання

ВОЛОШИН Микола Дмитрович

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ
«ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ
РЕЧОВИН**

Підписано до друку 22.09.11 Формат 60×84 1/16
Папір друк. Друк – різнограф. Ум.-друк. 4,3 арк.
Тираж – 10. Зам. № .

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.