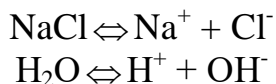


Лекція 6 ВИРОБНИЦТВО ХЛОРУ І ЛУГУ.

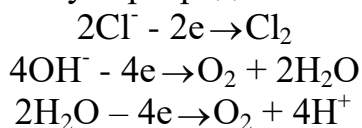
Електроліз водних розчинів можна здійснювати як без виділення на катоді металів, так і з виділенням. Серед електрохімічних процесів, які відбуваються без виділення металів, найбільш поширений електроліз водних розчинів натрій хлориду, який здійснюється для добування NaOH (каустичної соди), Cl₂ і H₂. При електролізі водних розчинів хлоридів лужних металів утворюються їдкі луги, хлор і водень, а при електролізі розплавів хлоридів—легкі метали і хлор.

Теоретичні основи електролізу NaCl з твердим (залізним) катодом.

Електроліз розчину NaCl у ваннах з залізним (сталевим) катодом і графітовим анодом дає можливість добувати NaOH, Cl₂ і H₂ в одному апараті (електролізері). У водному розчині NaCl дисоціює і у рівноважному стані відбуваються такі реакції:



При проходженні постійного електричного струму через цей розчин хлорид-іони і гідроксид іони можуть розряджатися:



Нормальний електродний потенціал розрядження іонів OH⁻ E₀ дорівнює +0,41 в, а нормальний електродний потенціал розрядження хлорид-іонів +1,36 в. У нейтральному насиченому розчині NaCl концентрація іонів OH⁻ близько 1x10⁻⁷ г-екв/л. При 25⁰С рівноважний потенціал розрядження гідроксид-іонів буде:

$$E_{\text{а.р.}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln c = 0,41 - \frac{8,313 \times 298 \times 2,3}{1 \times 96500} \lg 10^{-7} = 0,82 \text{В}$$

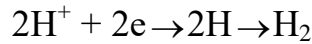
Рівноважний потенціал розрядження хлорид-іонів при концентрації натрій хлориду у розчині 4,6 г-екв/л дорівнює

$$E_{\text{а.р.}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln c = 1,36 - \frac{8,313 \times 298 \times 2,3}{1 \times 96500} \lg 4,6 = 1,32 \text{В}$$

Отже на аноді з малою перенапругою має насамперед розряджатися O₂. Але на графітових анодах O₂ виділяється з великою перенапругою, більшою ніж для Cl₂, і тому відбувається розрядження хлорид-іонів, внаслідок чого за реакцією 2Cl⁻ - 2e → Cl₂ утворюється газоподібний Cl₂. Висока концентрація NaCl у розчині сприяє зменшенню величини рівноважного потенціалу, тобто виділенню Cl₂.

Нормальний потенціал розрядження іонів Na⁺ на твердому катоді в нейтральному розчині дорівнює -2,71 в. Рівноважний потенціал розрядження H₂ в тих же умовах становить -0,415 в. При такій великій різниці між потенціалами розрядження на твердому катоді навіть при значній

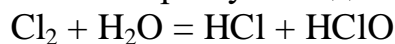
перенапрузі розряджаються тільки іони H^+ , які утворилися внаслідок дисоціації води



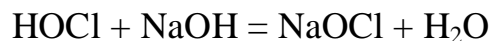
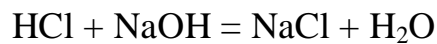
Іони Na^+ і OH^- , що залишилися в розчині, утворюють їдкий натр. Таким чином при електролізі водних розчинів $NaCl$ добувають газоподібні Cl_2 і H_2 та $NaOH$ у розчині. При електролізі розчину $NaCl$ на 1 т Cl_2 утворюється 1,139 т $NaOH$ і до $300 \text{ м}^3 H_2$.

Недоліком електролізу розчину $NaCl$ є те, що під час електролізу відбувається багато побічних процесів, які призводять до зайвої витрати енергії, не дають можливості добувати чисті продукти, спричиняють труднощі при конструюванні апаратури для проведення електролізу, а також знижують вихід за струмом і коефіцієнт використання енергії.

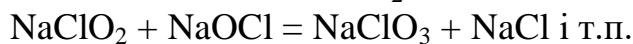
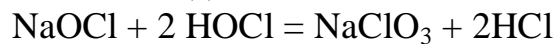
Виділений на аноді хлор частково реагує з водою



Хлорнуватиста і соляна кислоти нейтралізуються лугом з утворенням гіпохлориту і хлориду натрію:



Побічні продукти також взаємодіють між собою



Іони ClO^- легко розряжаються на аноді разом з іонами Cl^- при наявності іонів OH^- , окислюючись за реакцією:



Кисень, який виділяється на аноді реагує з вуглецем графітового аноду, утворюючи моно- і діоксид вуглецю.

Щоб запобігти виникненню побічних процесів і змішуванню продуктів електролізу, слід відокремлювати катодний і анодний простори один від одного фільтруючою діафрагмою, застосовуючи фільтрування електроліту через діафрагму в напрямі протилежному до руху іонів OH^- . Діафрагми найчастіше виготовляють з азбесту. Підвищення температури електролізу і концентрації $NaCl$ в електроліті зменшує розчинність Cl_2 , а зниження концентрації $NaOH$ у катоді вище 155 г/л різко зменшує вихід за струмом. Підвищення температури електролізу збільшує вихід за струмом і електропровідність електроліту, що призводить до зниження напруги на ванні і зменшення витрат енергії. Тому електроліз розчинів $NaCl$ здійснюють при температурі $70-80^\circ C$.

Напруга при електролізі насиченого водного розчину $NaCl$ визначається як алгебраїчна різниця рівноважних анодного і катодного потенціалів:

$$E = 1,33 - (-0,84) = 2,17 \text{ в}$$

Де 1,33 – рівноважний потенціал аноду в насиченому розчині $NaCl$, в;

- 0,84 - рівноважний потенціал твердого катоду, в.

Практично напруга на ванні становить 3,35-3,8 в залежно від умов перебігу процесу електролізу.

На рис.1 наведена схема електролізера з вертикальною діафрагмою. Ванна має перфорований залізний катод 2 і графітовий анод 4. До катоду щільно прилягає фільтруюча азбестова діафрагма 1. Розчин NaCl подається у анодний простір 5, фільтрується крізь діафрагму, досягає катоду і попадає в катодний простір 3.

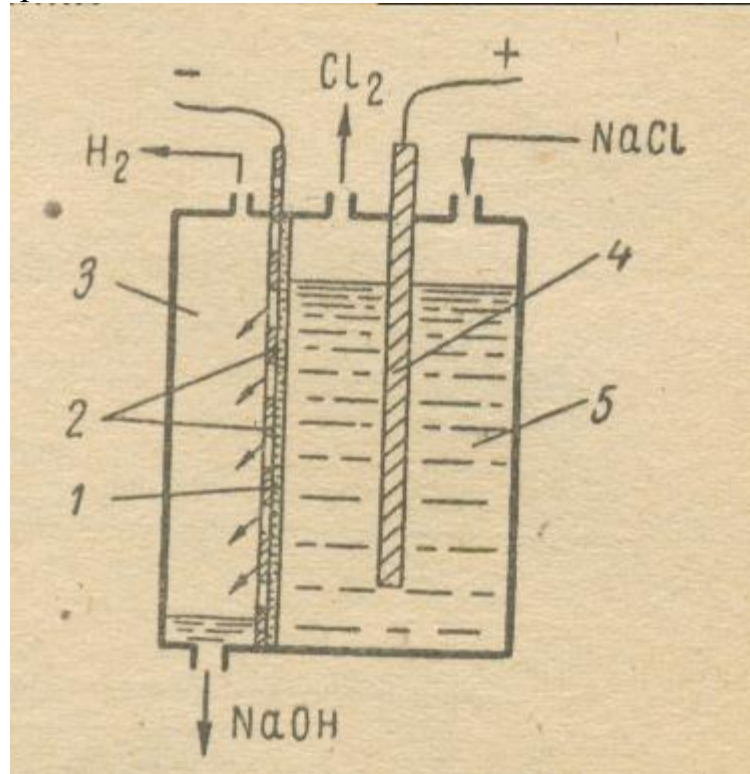


Рис. 1 Схема ванни з фільтруючою діафрагмою.

1-фільтруюча азбестова діафрагма; 2-перфорований залізний катод;
3-катодний простір; 4-графітовий анод; 5-анодний простір.

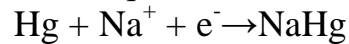
У ваннах повного розкладання NaCl не відбувається, а встановлюється постійна концентрація лугу і NaCl, що не розкладається. У розчині, що витікає з ванни, міститься 110-120 г/л NaOH і 170-180 г/л NaCl.

Нині широко використовують потужні прямокутні ванни з вертикально розміщеними електродами і з осадженою азбестовою діафрагмою. Покриття катоду складної конструкції осадженою діафрагмою досягається насмоктуванням за допомогою вакууму на його поверхню тонкого шару азбестового волокна з соляно-лужного розчину, в якому міститься розмочений азбест.

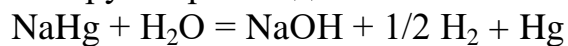
Ванна з осадженою діафрагмою працює при 94-97⁰С. При силі струму 10000 А і напрузі 3,75 В вихід за струмом становить 96%, а коефіцієнт використання енергії досягає 60%.

Крім твердого залізного катоду при електролізі розчинів NaCl застосовують також рідкі ртутні катоди. Електроліз розчинів NaCl у ваннах з ртутним катодом і графітовим анодом дає можливість добувати більш концентровані продукти, ніж у ваннах з діафрагмою.

У ваннах з ртутним катодом хлор-іони розряджаються на графітовому аноді з наступним утворенням газоподібного хлору. На ртутному катоді водень виділяється з великою перенапрягою; якщо на залізному катоді потенціал виділення водню з нейтрального розчину дорівнює 0,415 В, то на ртутному катоді він становить 1,7-1,85 В. Натрій же на ртутному катоді виділяється з великим ефектом деполаризації, зумовленим утворенням амальгами натрію. Завдяки цьому потенціал розрядження натрію на ртутному катоді нижчий, ніж рівноважний, і становить 1,2 В. Отже на ртутному катоді відбувається такий процес:



Електролізер з ртутним катодом (див. рис.2) складається з двох окремих апаратів: власне електролізеру А і розкладача Б амальгами натрію водою:



Вивільнену після розкладання амальгами ртуть знову подають в електролізер.

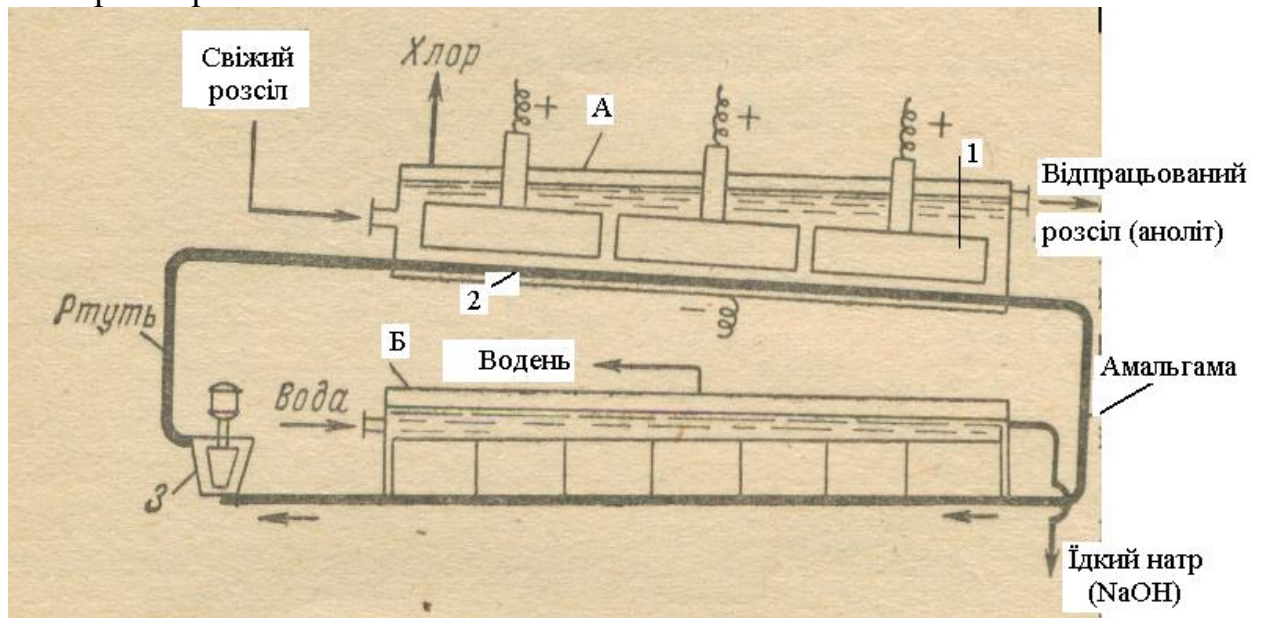


Рис. 2 Схема ванни з ртутним катодом.

А-електролізер; Б-розкладач амальгами натрію; 1-графітовий анод;
2-ртутний катод; 3-насос для подачі ртуті

При електролізі на ртутному катоді можна добути чистий NaOH з концентрацією 600-700 г/л. З електролізеру А виводиться збіднений електроліт з концентрацією NaCl 260-270 г/л. Недоліком ванн з ртутним катодом є те, що металічна ртуть дуже отруйна, експлуатація їх складніша і витрата електроенергії вища ніж у діафрагмових ваннах. Але можливість добування у ртутних ваннах концентрованих лугів, вільних від NaCl є істотною їх перевагою. Електроліз у ваннах з ртутним катодом набув нині великого поширення.

Мембранний метод виробництва хлору і лугу.

Анодний і катодний простір електролізера розділені іоннообмінною (катіоннообмінною) мембраною, практично непроникною для газів і рідин при відсутності електричного струму. В анодний простір подають концентрований розчин NaCl (305-320 г/л), при цьому на аноді протікає реакція електрохімічного окислення іону Cl⁻ з утворенням газоподібного хлору. В катодний простір подають воду, при цьому на катоді відбувається реакція електрохімічного відновлення води з утворенням газоподібного водню і іону.

Катіоннообмінна мембрана забезпечує безперешкодний перенос іонів Na⁺ з анодного простору в катодний під дією електричного струму. Перенос же іонів Cl⁻ з анодного простору в катодний і іонів OH⁻ з катодного простору в анодний виключається.

З анодного простору відводиться хлор і розбавлений розчин NaCl (аноліт) (180-200 г/л), а з катодного простору—водень і розчин NaOH, який не містить Cl⁻ - іонів.

Для виключення побічних реакцій і підвищення анодного виходу по струму рН аноліту повинен підтримуватися в межах 2,5-3,5. Для цього його підкислюють соляною кислотою або хлористим воднем. Розбавлений розчин NaCl (аноліт) концентрують, звільняють від домішок активного хлору, гіпохлориту і хлоратів і змішують з концентрованим розчином NaCl, який подають на електроліз.

В якості мембрани використовують двошарову мембрану з групами RfCOO⁻, RFSO₃⁻. Останнім часом використовують мембрани Нафтіон NX-902, NX-960, NX-961, Флеміон 723, 753, ДХ, 811, 854.

В якості катоду використовують нікель, нікельовану сталь з активним покриттям (нікель Ренея з добавками Fe, Cr, Mo).

Застосовують оксидно-рутенієвий титановий перфорований анод з дрібними отворами. Строк служби його складає 7-9 років.

При мембранному способі електролізу одержується розчин NaOH з концентрацією 400-500 г/л.

Витрата електроенергії на одержання 1т NaOH при цьому способі становить 2200 кВт-год.

Температура процесу—70 – 90⁰С.

Сировиною при мембранному способі електролізу служать тверда кухонна сіль, соляна ропа, оборотна сіль, природні розсоли.

Високі вимоги до чистоти розсолу для мембранного електролізу обумовили необхідність двох стадійної очистки.

Основні переваги мембранного методу:

- екологічна чистота;
- економія енергозатрат;
- висока якість одержуваних продуктів;
- зручність експлуатації виробництв;
- малі виробничі площі.

При мембранному методі виключаються ртутьвмісні викиди в атмосферу, стічні води і землю. При ньому суттєво знижуються затрати на природоохоронні заходи, оздоровлюються умови праці обслуговуючого персоналу. В мембранному методі не використовується азбест, канцерогенні властивості якого знайдені останнім часом.

У порівнянні з ртутним методом мембранний метод забезпечує економію електроенергії головним чином за рахунок зниження напруги на електролізері. У порівнянні з діафрагмовим—суттєво зменшуються витрати на випарку, оскільки цій операції підлягають більш концентровані розчини NaOH, які практично не містять NaCl. Сумарні енергозатрати при мембранному методі на 25-40% нижчі, ніж при традиційних методах.

Недоліки мембранного методу:

- дорожнеча іоннообмінних мембран;
- необхідність додаткової очистки розсолу;
- необхідність кваліфікованої експлуатації мембран, попереджуючій їх руйнування при монтажі і роботі в електролізерах;
- підвищені вимоги до корозійної стійкості матеріалів, апаратури і комунікацій, зокрема мембранних електролізерів;
- необхідність прийняття спеціальних заходів, які забезпечують мінімальні струми витoku, а також рівномірний розподіл електричного струму і матеріальних потоків в багато коміркових електролізерах.

Виробництво хлороводню і соляної кислоти

Основним способом виробництва соляної кислоти є синтез хлористого водню з електролітичних Cl₂ і H₂ і абсорбція синтетичного HCl водою.

Реакція між Cl₂ і H₂ відбувається з виділенням тепла без зміни об'єму



Константа швидкості цієї реакції з підвищенням температури зростає. Синтез хлористого водню здійснюється при надлишку водню на 5-10%, що дає змогу повніше використовувати хлор і виробляти соляну кислоту, яка не містить вільного хлору. Процес синтезу відбувається в печах з повітряним або водяним охолодженням. На виході з печі хлористий водень охолоджується в повітряному холодильнику і надходить на адсорбцію його водою або на концентрування і осушування.

Соляна кислота утворюється внаслідок абсорбції хлористого водню водою в апаратах-абсорберах з відведенням тепла через стінку (ізотермічна абсорбція) або в абсорберах з відведенням тепла за рахунок випаровування частини води (адіабатична абсорбція), що відбувається при підвищенні температури кислоти під час розчинення хлористого водню. Це призводить до збільшення тиску її парів і інтенсивного випаровування води. Для підвищення концентрації соляної кислоти встановлюється додатковий абсорбер, в якому її донасичують хлористим воднем.