

УДК 544.6

І. С. МАКЄЄВА, О. О. БУТЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

**ПОЛІМЕРНА МЕМБРАНА ДЛЯ ДОБУВАННЯ ХЛОРУ ТА ЛУГУ  
ЕЛЕКТРОЛІЗОМ**

*Роботу присвячено формуванню та удосконаленню мембрани, вивченню її функціональних властивостей (селективності, електропровідності тощо) та застосуванню отриманої мембрани у процесі отримання хлору і лугу електролізом кухонної солі. На основі досліджень розроблено лабораторно – дослідну установку для отримання хлору і лугу для практичного застосування.*

**Ключові слова:** анод, катод, діафрагма, мембрана, електроліт, іон, вихід за струмом.

У зв'язку із розширенням використання мембранних процесів у різних галузях народного господарства виникає потреба в мембранах, що поєднують різноманітні властивості, такі як висока продуктивність і селективність, висока термічна та хімічна стійкість тощо. Саме тому інтенсивний розвиток мембранної науки у значній мірі пов'язаний зі створенням нових типів функціональних мембран, модифікування серійних промислових мембран, а також розробкою нових мембранних технологічних процесів і конструкцій мембранних апаратів.

**Об'єкти та методи дослідження**

В хімічній промисловості для виробництва хлору та лугу електролізом водневих розчинів кухонної солі застосовують три метода: діафрагмовий з твердим катодом; ртутний, де катодом є ртуть; мембранний метод, у якому діафрагму замінюють катіонообмінною мембраною [1]. В останні часи інтенсивно розвивається технологія отримання хлору та лугу з використанням катіонообмінних мембран [2]. Цей спосіб дозволяє отримувати чистий луг без використання токсичної та дефіцитної ртуті, тому є ефективним, екологічно чистим та перспективним.

Основним новим елементом такої технології є катіонообмінна мембрана, яка виготовлена з перфторованого полімеру з іонообмінними групами для надання електропровідності в умовах хлорного електролізу. Враховуючи високі показники процесу – витратні коефіцієнти по енергії та якість добутих продуктів – можна очікувати, що при удосконаленні та зменшенні вартості мембран нова технологія буде отримувати все більше практичне застосування [3].

**Постановка завдання**

Метою даної роботи було створення економічної мембрани зі зменшенням кількості дорогого полімеру, дослідження функціональних властивостей такої мембрани та застосування у мембранному електролізі кухонної солі.

**Результати та їх обговорення**

Для виготовлення мембрани використовували фазоінверсійний метод сухого формування. З виготовленого раніше розчину полімеру (перфторований полімер – перфторвініловий ефір і тетрафторетилен з іоногенними групами  $-\text{SO}_3\text{H}-\text{OON}$ ) формували майбутню мембрану (поливом на гладку підкладку з поліпропілену) та витримували до повного випаровування розчинника. При цьому полімер рівномірно заповнював пори підкладки та переходив з рідкого стану в твердий. Такий метод формування дозволяв зменшити вміст дорогого полімеру та знизити собівартість мембрани.

Селективність синтезованої мембрани визначали виходом лугу за струмом в умовах електролізу (доля електричного струму, який переноситься через мембрану лужним катіоном –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ).

Застосовували комірку, яка розділена мембраною на анодний та катодний простір. Простори заповнювались електролітом – розчином кухонної солі (310 г/л). Матеріалом електродів був графіт. Електроліз проводили декілька годин. Концентрацію лугу, який поступово утворюється, визначали титруванням католіту через рівні проміжки часу електролізу по методиці [4]. Розрахунок виходу за струмом проводили, порівнюючи приріст вмісту лугу з кількістю електрики, яка пройшла крізь розчин. Дані приведено в таблиці 1. З табл. 1 видно, що вихід за струмом лугу при електролізі з синтезованою мембраною складає 93,3% при концентрації NaOH в католіті 0,5 моль/л, що практично співпадає з виходом за струмом лугу при використанні мембрани «Нафіон» (фірма Du Pont, США), яка частіше застосовується для отримання лугу та хлору мембранним методом в промисловості, але має високу ціну [5]. При використанні в електролізі діафрагми вихід лугу за струмом в середньому складав 78,9%.

Електропровідність мембрани знаходили за допомогою визначення електричного опору мембрани як різниці опорів комірки з мембраною та без мембрани. Виміри проводили при змінному струмі за допомогою приладу – вимірювача іммітансу E7 – 14 при різних частотах. Отримані дані приведено у табл. 2.

Таблиця 1. Дані вимірів при електролізі кухонної солі з мембраною  
(сила струму 0,6 А, напруга 22 В)

Час, год	Об'єм NaCl, мл	Маса міді, г			Кількість електрики, А·год	Концентр. NaOH, моль/л	Концентр. NaCl, моль/л	Вихід за струмом лугу, %
		до	після	Δ				
0,5	63	4,737	5,095	0,358	0,3	0,125	3,4	71,4
1	61	5,095	5,442	0,347	0,29	0,3	4,4	81,7
1,5	59	5,442	5,787	0,345	0,29	0,6	5,4	99,9
2	57	5,787	6,142	0,355	0,3	0,77	6,0	99,6
2,5	55	6,142	6,499	0,357	0,3	0,95	6,5	94,6

Таблиця 2. Значення опорів та електропровідності мембрани та діафрагми при різних частотах

Частота, кГц	Опір, Ом			Електропровідність, См/см	
	з мембраною	без мембрани	з діафрагмою	мембрани	діафрагми
0,1	11,9	8,43	580000	0,432853	$2,6 \cdot 10^{-6}$
1	11,3	7,85	190000	0,4304348	$7,8 \cdot 10^{-6}$
10	11,2	7,66	10300	0,4183616	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Порівняльна характеристика електропровідності для синтезованої мембрани, мембрани Нафіон та діафрагми представлена в табл. 3. Виходячи з представлених результатів видно, що синтезована мембрана має високі показники селективності та електропровідності. Ці показники практично співпадають з показниками мембрани Нафіон.

Таблиця 3. Значення електропровідності різних систем при частоті 10 кГц

№ п/п	Тип мембрани	Електропровідність См/см
1	Синтезована	0,42
2	Нафіон	0,12
3	Діафрагма	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Синтезована мембрана була застосована при створенні установки електрохімічного добування хлору та луку мембранним методом. Досліджували умови процесу, які впливають на показники електролізу. Основними параметрами електролізу з мембраною, від яких залежать техніко – економічні показники процесу є густина струму, температура, концентрація натрій хлориду в аноліті, рН аноліту.

Вихід луку за струмом у межах від 0,5 до 5 А/м<sup>2</sup> при використанні синтезованої мембрани практично не залежить від густини струму, що пояснюється малою зворотною дифузією іонів ОН<sup>-</sup> через достатньо високе падіння напруги на мембрані. Характеристики мембрани (однорідність по електропровідності та товщині) та конструкція електролізера повинні забезпечувати однакову густину струму по всій поверхні мембрани.

Вибір температури визначається технологічними показниками. Максимальний вихід за струмом продуктів на синтезованій мембрані відповідав 70 – 80 °С.

Анодні поляризаційні залежності отримання хлору електролізом кухонної солі з використанням синтезованої мембрани при різних температурах представлені на рис. 1.

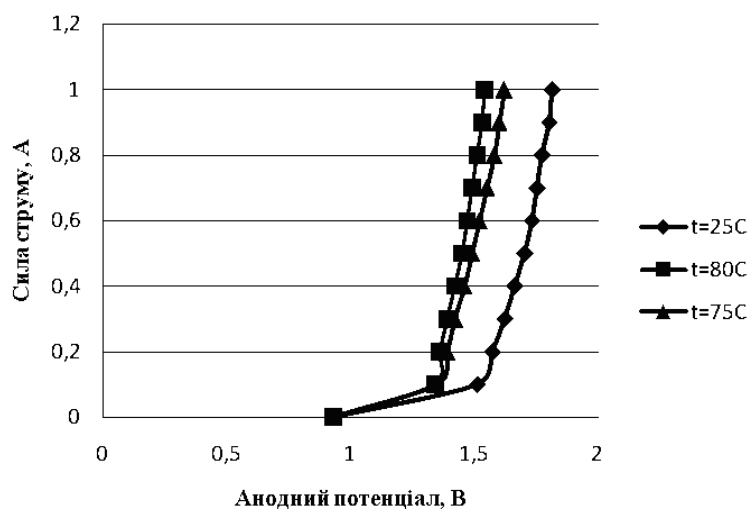


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності електрохімічного добування хлору при різних температурах з використанням синтезованої мембрани

Підвищення температури зменшує поляризацію. З підвищенням температури зростає електропровідність мембрани і зменшується падіння напруги на мембрані та на всьому електролізері в цілому, знижуючи питому витрату електроенергії. З підвищенням температури збільшується перенос води з анодного простору електролізера в катодне.

Таблиця 4. Значення рН при електролізі кухонної солі з використанням синтезованої мембрани

Час, год	Значення рН	
	Анодний простір	Катодний простір
0	6,71	6,71
0,5	6,50	10,21
1	6,23	10,25
1,5	6,01	10,3
2	5,72	10,66
2,5	5,58	10,75

Концентрація кухонної солі визначає проходження побічних реакцій у анодному просторі електролізера. З збільшенням концентрації натрій хлориду зростає вихід хлору за струмом. Для попередження утворення в процесі електролізу побічних анодних продуктів, необхідно створити умови, що перешкоджають гідролізу хлору. Вирішальний вплив на швидкість розчинення хлору робить рН розсолу. При електролізі кухонної солі з використанням синтезованої мембрани були отримані наступні значення рН для анодного та катодного простору (табл. 4).

Значення рН у катодному просторі збільшується від 6,71 до 10,75 за 2,5 години, так як відбувається поступове збільшення концентрації лугу у катодному просторі. Значення рН у анодному просторі зменшується. При рН =4,0–5,5 різко зростає утворення таких побічних продуктів, як  $O_2$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO^-$ .

При рН аноліту нижче 1,0 спостерігається різке зростання напруги на мембрані, зниження виходу лугу за струмом, руйнування мембрани. Тому оптимальне значення рН в анодному просторі для електролізу складає 4. При цих умовах газоподібний хлор є термодинамічно стійким.

#### **Висновки**

Розроблено метод удосконалення катіонообмінної мембрани. Синтезована мембрана економічна, так як зменшує вміст дорогого полімеру практично на 50 %.

Досліджені властивості отриманої мембрани (селективність та електропровідність). Дана порівняльна характеристика з властивостями діафрагми та мембраною «Нафіон». Показано, що синтезована мембрана має високу селективність та питому електропровідність.

Запропонована лабораторно – дослідна установка для отримання хлору та лугу електролізом натрій хлориду із застосуванням синтезованої мембрани та проаналізовані основні показники, які впливають на електроліз. Електроліз кухонної солі бажано проводити при 70 – 80 °С з концентрованого та підкисленого (рН 4) електроліту.

#### Список використаної літератури

1. Горбачов А. К. Техническая электрохимия. Харьков: ВАТ Из-во «Прапор», 2002. – 254 с.
2. Якименко Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981. – 280 с.
3. Аблонин Б. Е. Основы химических производств. М.: Химия, 2001. – 472 с.

4. Васильев В. П., Морозова Р.П., Кочергина Л. А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000. – 327 с.

5. Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989. – 240 с.

Стаття надійшла до редакції 25.07.2012

#### **Полимерная мембрана для получения хлора и щелочи электролизом**

Макеева И. С., Бутенко О. А.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

Работа посвящена формированию и усовершенствованию мембраны, изучению её функциональных свойств (селективности, электропроводимости) и применению мембраны при получении хлора и щелочи электролизом поваренной соли. На основе исследований разработана лабораторная установка для получения хлора и щелочи и применена на практике.

**Ключевые слова:** анод, катод, диафрагма, мембрана, электролит, ион, выход по току.

#### **Polymeric membrane for the receipt of chlorine and alkaline by an electrolysis**

Макеуева I., Butenko O.

*Kiev National University of Technologies and Design*

Work is devoted forming and improvement of membrane, study of its functional properties (to selectivity, conductivity) and application of membrane at the receipt of chlorine and alkaline by the electrolysis of culinary salt. On the basis of research a laboratory fluidizer is developed receipt of chlorine and alkaline and applied in practice.

**Keywords:** anode, cathode, diaphragm, membrane, electrolyte, ion, output on a current.