

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Калиакбарова Ж.Ж.

**Структурное исследование и способ регенерирования
перфторированных катионообменных мембран для получения растворов
каустической соды и хлора**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Специальность 6М072000 «Химическая технология неорганических
веществ»**

ПАВЛОДАР – 2015

ВВЕДЕНИЕ

Мембранная технология причисляется к технологиям будущего - энерго- и ресурсосберегающим, экологически чистым. Уже сегодня на её основе решаются многие крупномасштабные проблемы, такие как опреснение солоноватых и морских вод, получение каустической соды и хлора. Мембранная технология - это новый принцип организации процесса разделения. В зависимости от физического состояния разделенных фаз (твёрдое, жидкое, газообразное) и от типа применяемых мембран реализуются различные мембранные процессы. Мембранный электролиз достиг достаточно высокого технико-экономического уровня и широко внедряется в промышленность. Разработка в области мембранных технологий - это поистине инновационная технология - она открывает новые горизонты, давая новые возможности человеку в процессе его жизнедеятельности.

Мембранный метод производства позволяет получить чистую щелочь, избежать применения ртути, обладает наименьшими энергозатратами. Целенаправленное изучение и разработка нового метода регенерирования катионообменной мембраны, обуславливают **актуальность** исследований.

Новизна темы: регенерацию мембраны проводим путем подачи в электродные камеры электролизера раствора, состоящего из лимонной кислоты 0,5-20% масс., триэтилсилилметакриловой кислоты 0,1-1,5% масс., этилового спирта 20-60% масс. и воды 18,5-79,4% масс. с температурой раствора 20-90°C при поддержании напряжения на электролизере 1,3-2,4 В без извлечения мембраны из электролизера.

Цель исследования является создание нового способа регенерации синтетических ионообменных мембран, снижение материальных затрат за счет увеличения срока службы мембраны.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- провести литературный и патентный поиск;
- рассмотреть преимущества и недостатки мембранного метода;
- рассмотреть технологию производства каустической соды и хлора в АО «Каустик»
- изучить ионообменные мембраны, применяющиеся для получения каустической соды и хлора;
- изучить структуру и свойства перфторированных катионообменных мембран по данным физико-химических методов исследования;
- изучить закономерности переноса ионов через перфторированные катионообменные мембраны;
- предложить новый метод регенерирования перфторированных катионообменных мембран «МФ-4СК»;
- рассмотреть мероприятия по технике безопасности при эксплуатации мембранного электролиза.

Научная и практическая значимость: Разработанный новый метод регенерации перфторированных катионообменных мембран позволяет повысить

эффективность электролиза, увеличить выход по току и снизить напряжение на электролизере. Предложенный способ, проводимый без разборки электролизера и перемонтажа мембраны, позволяет упростить процесс регенерации, исключить дополнительные стадии и оборудование для их осуществления, предотвратить разрушение мембран, анодного и катодного покрытий.

В настоящее время ускоренно развивается метод получения хлора и раствора гидроксида натрия с использованием катионообменных мембран. Применение данного метода на предприятиях электролитического производства хлора и каустика особенно актуально для Павлодарского региона, нуждающегося в экологически чистом предприятии и в дешевом сырье для производства глинозема.

1 ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

1.1 Сущность мембран и мембранных технологий

Мембранные процессы как методы разделения являются достаточно новыми. Сегодня мембранные процессы используются широко, и сфера их применения постоянно расширяется.

С экономической точки зрения настоящее время – это переходный период между развитием мембранных процессов первого поколения, таких как микрофильтрация (МФ), ультрафильтрация (УФ), обратный осмос (ОО), электродиализ (ЭД) и диализ, и мембранными процессами второго поколения, такими, как газоразделение (ГР), первопарация (ПВ), мембранная дистилляция (МД) и разделение с помощью жидких мембран (ЖМ).

Мембрана - это пленка, способная тем или иным способом (в виде водяного пара через поры или с помощью диффузии отдельных молекул через сам материал мембраны) транспортировать влагу через себя по градиенту влажности воздуха (то есть в сторону, где водяного пара в воздухе меньше). При этом сама по себе пленка практически не пропускает воду в жидком виде против градиента концентрации водяного пара. Мембрана - это технологическая перегородка, обеспечивающая путем селективной проницаемости разделение веществ без химических превращений, а в некоторых случаях и при наличии целенаправленных химических превращений с помощью введенных в мембрану катализаторов и ферментов.

Мембранная технология относится к новейшему весьма перспективному направлению химической технологии. Все мембранные методы разделения отличается простота установок, возможность осуществлять процесс при обычных температурах, экономичность, простота варьирования масштабов производства. Применение полупроницаемых мембран дает значительный экономический эффект в традиционных производствах, открывает широкие возможности для создания принципиально новых, простых и мало энергоемких технологических схем, улучшает качество продукции и позволяет использовать вторичные сырьевые ресурсы и отходы, обеспечивает эффективную очистку сточных вод и газов [1].

Широкое развитие мембранной технологии обусловлено, успехами науки по созданию материалов, обладающих рядом уникальных свойств.

Мембрана обеспечивает разделение исходного потока смеси на два, один из которых проходит через мембрану, а другой уносит часть компонентов смеси на следующую ступень разделения или в сброс. Селективные свойства мембраны обеспечивают изменения состава смеси в каждом из этих потоков. Теоретически мембрана должна работать неопределенно долгое время, и на практике удается обеспечить достаточно длительную эксплуатацию мембраны.

Если раствор отделяется от растворителя (или другого раствора) некоторым пространством, заполненным паром растворенного вещества, то это пространство вместе с поверхностями раздела может действовать как

полупроницаемая мембрана - слой материала, который вследствие своего строения обладает способностью пропускать одни частицы и задерживать другие. Типы мембран представлены ниже.

а) Твердые:

- 1) поликристаллические (органические и неорганические);
- 2) монокристаллические (органические и неорганические).

б) Жидкие:

- 1) анионные;
- 2) катионные;
- 3) нейтральные.

Твердые мембраны должны быть:

- 1) высокопористыми;
- 2) в порах мембраны частицы должны быть в виде ионов;
- 3) заряды должны быть фиксированы;
- 4) растворы электролитов, контактирующие с мембраной, должны быть

полностью диссоциированы.

Жидкие мембраны должны быть:

- 1) нерастворимыми во внешнем и внутреннем растворах;
- 2) не должны смешиваться с внутренним и внешним растворами;
- 3) вещество мембраны и растворы, ее окружающие, должны быть в виде

ионов.

Жидкие мембраны представляют собой растворы ионообменных веществ в органических растворителях (иониты или синтетические нейтральные соединения - природные, или синтетические полимеры, ионит состоит из полимерного каркаса, в узлах которого находятся фиксированные ионы, т.е. анионы или катионы, в порах каркаса циркулируют ионы противоположного знака - противоионы) отделенные от водных растворов нейтральными, пористыми перегородками (стеклянными или полимерными) [2].

В растворе электролита иониты способны обменивать свои противоионы на ионы того же знака и заряда в строго эквивалентных количествах. В зависимости от того, какой ионообменный раствор используют в мембранах.

Мембранная технология является развивающейся технологией и благодаря своему междисциплинарному характеру может быть использована в большом количестве процессов разделения.

Мембранная технология - это новый принцип организации процесса разделения. В зависимости от физического состояния разделенных фаз (твердое, жидкое, газообразное) и от типа применяемых мембран реализуются различные мембранные процессы. Мембранный электролиз достиг достаточно высокого технико-экономического уровня и широко внедряется в промышленность.

1.2 Состав и основные характеристики ионообменных мембран

Ионообменные мембраны широко используются в современных

технологиях и относятся к разряду самых современных и технологичных типов материалов. Синтетические ионообменные материалы были получены существенно позже. Только в 30-х г. XX века были получены ионообменники на полимерной матрице-ионообменные смолы. И уже вскоре после этого их стали получать и активно использовать не только в виде гранул, но и в виде тонких пластин, которые принято называть мембранами.

К мембранам относится целый ряд различного рода пористых материалов, используемых для нано-, ультра- и микрофльтрации, а также для обратного осмоса (нанопористые полимерные и неорганические материалы, трековые мембраны). Исследования в области мембранных материалов и технологий бурно развиваются во всем мире. Они постоянно входят в число приоритетных научных направлений. В рабочей программе 7-й рамочной европейской программы (FP7, 2008 г.) есть специальный раздел «Наноструктурированные мембранные материалы». Мембраны и мембранные материалы являются объектом исследований во многих других разделах (нанотехнологии для водоочистки; разработка и совершенствование наноструктурирование).

Природа образующих гомогенную мембрану фрагментов весьма разнообразна. Если основные углеводородные или перфторированные цепочки являются гидрофобными, то функциональные группы, напротив, гидрофильны. В совокупности с гибкостью основных цепей это неизбежно приводит к протеканию процессов самоорганизации при формировании мембран. По принципу «подобное растворяется в подобном» совокупность углеводородных или перфторированных цепей образует основу мембраны, а функциональные группировки объединяются в небольшие островки или кластеры, размер которых (несколько нм) зависит от гибкости цепей.

Размер кластеров составляет несколько нанометров, определяет принадлежность мембран к наноструктурированным объектам. Эта организация структуры мембран на наноразмерном уровне и определяет основные свойства мембран, транспортные, которые делают возможным их обширное практическое применение.

По функциональному назначению мембраны могут быть катионообменными, анионообменными и биполярными.

По составу полимерной пленки мембраны могут быть гетерогенными и гомогенными. Гетерогенная мембрана представляет собой смесь ионита и связующего, в котором ионит не образует сплошную фазу. Пленка гомогенной мембраны выполняется из ионообменного материала, образующего сплошную фазу. Гетерогенные мембраны из-за неоднородной структуры (наличие гелевых, инертных и промежуточных участков) имеют более низкие электрохимические характеристики. Путем морфологических исследований гомогенных мембран (Нафион, российский аналог МФ-4СК) было установлено, что ионные участки и противоионы агрегированы в виде кластеров с расстоянием Брэгга около $15 \cdot 10^{-10}$ м [3].

В ионообменных мембранах имеются следующие ионообменные группы: SO_3^- , COO^- , SeO_2^- , $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{N}^+\equiv$, $\text{N}\equiv$, $\text{HN}\equiv$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{N}^+(\text{R})_3$, $-\text{NH}_2$,

=NCH₃ и др. В зависимости от степени диссоциации кислотной или основной группы мембраны могут быть сильнокислотными, слабокислотными, сильноосновными или слабоосновными. Сила кислотной или основной группы существенно зависит от состава полимера.

По конструкции ионообменные мембраны могут быть одно-, двух-, трех- и многослойными, а также с переменным составом по толщине одного или нескольких слоев.

Для повышения механической прочности полимерные пленки можно наносить на пористую основу, армировать тканями, сетками или волокнами из полимерных, углеродистых и металлических материалов, упрочнять путем образования объемной структуры в теле полимерной пленки при введении второго полимера.

Поверхность или обе поверхности мембраны могут быть подвергнуты химической или физической обработке с целью изменения их электрохимических, сорбционных, адгезионных и других характеристик.

Нанесение на поверхность мембраны электрокаталитических слоев широко используется в процессах с использованием твердого полимерного электролита. При нанесении на мембрану электрохимически инертных гидрофильных слоев снижается прилипание к ней газовых пузырьков при электролизе.

К ионообменным мембранам, применяемым в процессе получения хлора и каустической соды, предъявляются следующие требования:

- высокая химическая стойкость при воздействии сильных окислителей (атомарного и молекулярного хлора, хлорокислотных соединений) и концентрированной щелочи при температурах до 100-120°C;
- высокая селективность, обеспечивающая выход по току гидроксида натрия не ниже 91% в конце срока службы мембраны;
- достаточно низкое электрическое сопротивление (падение напряжения на мембране не должно превышать 0,5 В при плотности тока 3-6 кА/м²);
- достаточная механическая прочность, стабильность размеров и характеристик мембраны в процессе эксплуатации (до 2 лет) [4].

В таблице 1 приведены сведения о выпускаемых перфторированных катионообменных мембранах.

Таблица 1 - Характеристика перфторированных катионообменных мембран

Тип, марка мембраны	Толщина, мкм		Тип ионообменных групп		Эквивалентная масса полимера		Обработка поверхности	Армирование	Область применения
	общая	обменная	кислотная	основная	кислотная	основная			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
«Дюпон», США									
Н-афион									

ерия 100:										
17	1	1	-	S	-	1	-	-	-	элект ролиз H ₂ O, HCl,
	50- 120		O ₃ -		100					

Продолжение таблицы 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	1	1	-	S	-	1	-	-	-	элект ролиз H ₂ O, HCl, топл ивные элементы
с ерия 200:										
04	2	1	3	S	-	1	1	-	тефл оно вая ткань	полу чение 20- 28% NaOH »
14	2	1	3	S	-	1	1	-	ткань T-24**	»
15	2	1	3	S	-	1	1	-	тефл оно вая ткань	»
27	2	1	3	S	-	1	1	-	T-12** ткань	»
95	2	1	4	S	-	1	1	-	T-900** ткань	»
с ерия 300:										
15	3	1	5	S	S	1	1	-	ткань T-12	полу чение 10- 20%-ной NaOH,
24	3	1	2	S	S	1	1	-	...	восстановле ние катионов
36	3	1	4	S	S	1	1	-	ткань T-24	обработка воды для бассейнов
76	3	1	3	S	S	1	1	-	ткань T-900	
90	3	1	3	S	S	1	1	-		
с ерия 400:										
17	4	1	-	S	-	1	-	-	ткань T-12	полу чение 8-10%- ной NaOH,
23	4	1	-	S	-	1	-	-	»	электролиз
27	4	1	-	S	-	1	-	-	»	KCl и др.солей
25	4	1	-	S	-	1	-	-	...	»

15	4	25	1	O ₃ -	S	440	2			
X-119	N	...	...	O ₃ -	S	...	...	-	»	...
X-209	N	...	...	O ₃ -	S	...	...	-	»	...
с										
ерия 900										
X-901	N	70-130	0	O ₃ -	S	...	...	ше	тефл	полу
X-902	N	...	...	O ₃ -	S	...	...	рохова- тос	оная ткань	чение 30- 35%-ной
X-90209	N	..	..	O ₃ -	S	...	...	ть с анодной стороны	»	NaOH в электролизер ах с электродным зазором
X-954	N	..	..	O ₃ -	S	...	...	»	»	полу чение 32- 35%-ной
										NaOH в электролизер ах с электродным зазором
										элект ролизерсо сближенным электродами или с электродным зазором, 30- 35% NaOH

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
«Асахи Гласс», Япония									
Флемион:									

30	2	..	-	OO ⁻	C	-	00	7	-	...	...	полу чение 35- 40%-ной NaOH
30	4	..	..	OO ⁻	C	-	**	*	**	...	...	полу чение 20- 25%-ной NaOH
23	7	..	..	OO ⁻	C	OO ⁻	C	..	..	гид рофиль ные неорганиче ские слои ****	фибр иллы из политетра фторэтилена	полу чение 35%- ной NaOH в электролизе рах с ТПЭ
53	7	..	..	OO ⁻	C	OO ⁻	C	..	..	гид рофиль ные неорганиче ские слои ****	фибр иллы из политетра фторэтилена	полу чение 35%- ной NaOH в электролизе- рах с электродным зазор ом и с твердым полимерным электролит
83	7	40	2	OO ⁻	C	OO ⁻	C	..	..	пок рытие гидрофильн ым слоем с двух сторон »	микр офибриллы в основном слое фибр иллы из политетрафто рэтилена или тефлоновая ткань	полу чение 35%- ной NaOH » элект ролиз с твердым полимерным электроли том
55	8	05	2	OO ⁻	C	OO ⁻	C	..	..	пор истый слой оксидов металлов	микр опорис тое волокно	
X	D	00- 250	2	..	..	..	..	530	~	..	..	
«Токуяма Сода», Япония												
Н еосепта	F	..	5	O ₃ -	S	OO ⁻	C	..	..	...	...	полу чение 20%- ной NaOH полу чение 27,6%- ной NaOH
C-1000	F	..	..	O ₃ -	S	OO ⁻	C	1250	~	обр ботка поверхнос ти	ткань	
C-2000	F	..	..	O ₃ -	S	OO ⁻	C	1250	~	..	..	
«Асахи Кемикл», Япония												
А сиплекс	C	≈	2	S	C	..	..	..	..	ше	тефл	полу

002	100	-10	O ₃ -	OO ⁻	..	..	рохова тос ть с анодной и катодной сторон »	оновая ткань »	чение 30%- ной NaOH полу чение 21,6%- ной NaOH
OO1	C 20	1 -10	2 O ₃ -	S OO ⁻	C 1100	≈ ..	.		
«Пластполимер» Россия									
Ф-4СК-100	M 50-300	1 -	- O ₃ -	S -	- ..	.	-	-	тефл оновая ткань элект ролиз NaCl, KCl

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M Ф-4СК-200	1 50-300	.	S O ₃ -	- N-*	.	..	-	тефл оновая ткань	полу чение 30%- ной NaOH

*-обработка этилендиамином

**-ткань из тефлона Т-12 имеет свободное сечение, равное 25%, из Т-24, равное 32%, комбинированная ткань из тефлона и вискозы Т-900 за счет разрушения вискозы обеспечивает свободное сечение 65-70%.

***-Ассиметричная структура с повышенной эквивалентной массой с катодной стороны.

****-На анодной стороне – оксиды титана и (или) железа, тантал; на катодной стороне – стабилизированные оксиды кремния и (или) лантанониды.

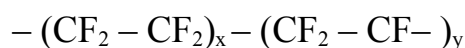
...-отсутствие информации.

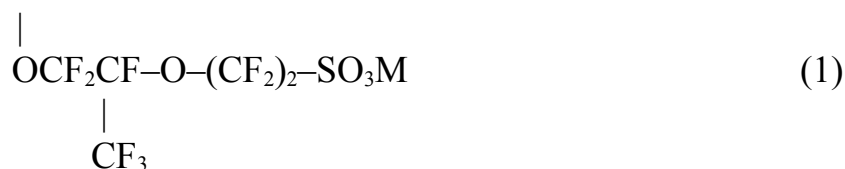
В таблице 2 приведены основные характеристики катионообменных мембран.

Таблица 2 - Основные характеристики катионообменных мембран

Ме мбрана	Фирма производи тель	Тип мембраны	Ионо обмен ная емкость, мг- экв/г	Наб ухание, %	Ионная проводимость, Ом-1см-1
Na фion-117	Du Pont, США	гомог енная	0,9- 1,0	<20	0,012 (0,5 М NaCl), 0,03 (0,5 М HCl)
M Ф-4СК	«Пластполи мер», Россия	гомог енная	0,9- 1,0	20	0,008 (0,5 М NaCl)

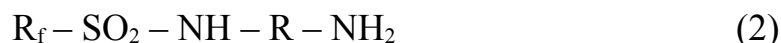
Мембраны Нафion серии 100 и МФ-4СК-100 выполнены из сополимера перфторвинилового эфира и тетрафторэтилена





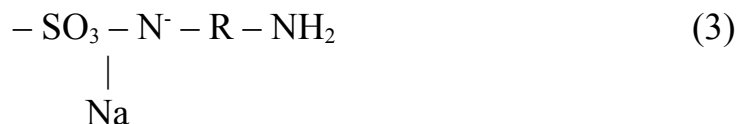
где: М – Н, Na, К; х и у изменяются таким образом, чтобы эквивалентная масса сополимера составляла 60-1800.

Мембраны Нафион серии 200 и МФ-4СК-200 выполнены из того же сополимера, а тонкий слой обработан амином, диамином или полиамином (предпочтительно этилендиамином) с образованием групп:

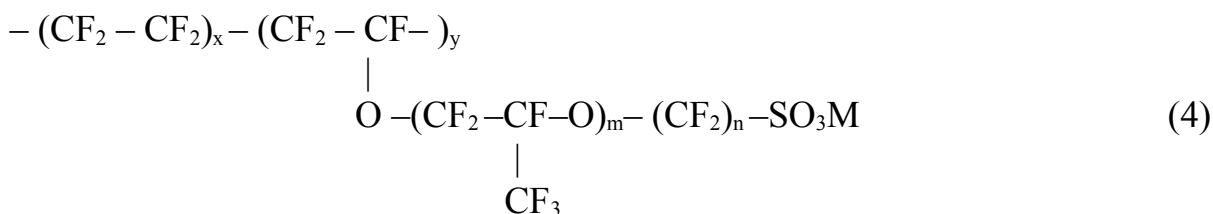


где: R_f – перфторированный радикал;
 R – алкил, арил.

В сильнощелочной среде концевые аминогруппы не ионизируются, слабокислотные образуют соли типа:

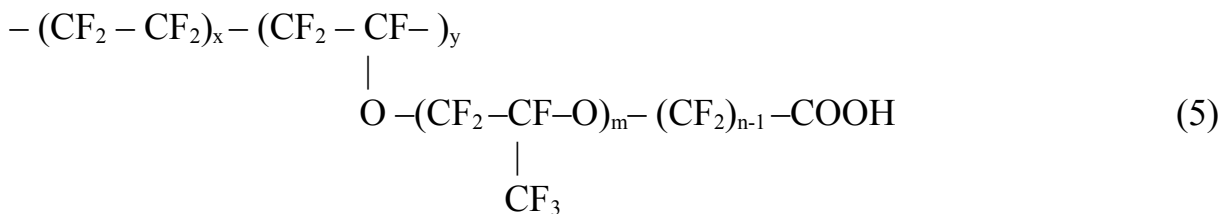


В мембранах Асиплекс основа выполнена из сополимера

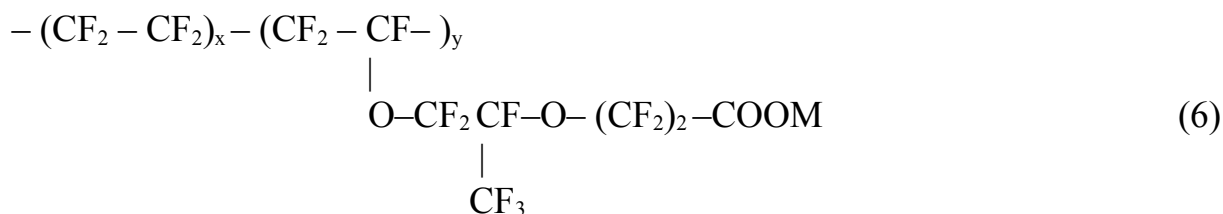


где: $n=2-3$;
 $m=0$ или 1.

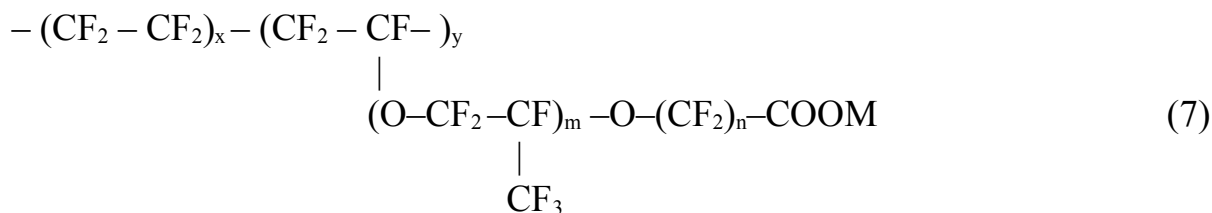
Тонкий слой в результате химической модификации переходит в сополимер:



Мембраны Нафион серии 900 состоят из основного слоя, аналогичного сополимеру для мембран серии 100, и более тонкого слоя, содержащего карбоксильные группы



Мембраны Флемион состоят из одного или двух слоев сополимеров с различной эквивалентной массой



где: $n=1-5$;
 $m=0$ или 1

Эквивалентная масса сополимера 526-1000 [5].

Стойкость перфторированных катионообменных мембран при работе с концентрированными щелочами во многом зависит от их химического состава. Для химической стойкости в концентрированных растворах NaOH решающее значение имеет число групп CF_2 , находящихся в мембране и расположенных между атомами кислорода и ионообменной группой.

Химический состав молекул полимера определяет основные характеристики мембран.

Обменная емкость мембран, как и других ионитов, характеризует их способность к ионному обмену и количественно выражается в мэкв ионов, обменивающихся в 1 г материала ионита. Для гомогенных мембран, состав которых однороден и может быть описан химической формулой полимера, обменная емкость является однозначной функцией состава и может быть определена по уравнению

$$C_\epsilon = \frac{1000}{E} \quad (8)$$

где: E – эквивалентная масса полимера.

Влагоемкость мембран характеризует их способность поглощать воду при контакте с ней или с водным раствором электролита. Количественно влагоемкость выражается в г воды, поглощенных 1 г сухой мембраны. Влагоемкость зависит от равновесия между набуханием ионообменных групп и противоионов и силами сжатия полимерных цепей. Решающее влияние на

селективное проникновение ионов в мембрану оказывает концентрация одной ионообменных групп в водной фазе мембраны.

Влагоемкость определяется эквивалентной массой полимера, ионогенной группой, противоионом (для катионообменных мембран – замещаемым катионом), зависит от предыстории мембраны, концентрации контактирующего с ней раствора, температуры и других факторов.

Для сульфокатионитовых мембран типа Нафийон предложено следующее эмпирическое выражение [6]:

$$W = 1,2 \cdot 10^{-2} AB \exp\left(\frac{3980}{E}\right) \quad (9)$$

где: W – влагоемкость, г/г;

A – константа, зависящая от противоиона;

B – константа, зависящая от предыстории мембраны;

E – эквивалентная масса полимера.

Влагоемкость для сульфокатионитовых мембран снижается в ряду: H>Li>Na>NH₄>K.

Для перфторированного карбоксильного полимера предложено выражение

$$W = \frac{0,001855}{1+0,1065 C} \exp\left(\frac{5104}{E}\right) \quad (10)$$

где: W – влагоемкость, %;

C – концентрация раствора NaOH, н.

Мембраны должны обладать достаточной прочностью и стабильными механическими свойствами во времени. Основные механические свойства мембраны приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Прочность при растяжении и относительное удлинение пленок

Мембрана	C_ϵ , мэкв/г сух. Мем.	Прочность при растяжении, Н/мм ²	Относит ель- ное удлинение, %
Карбоксильная до гидролиза после гидролиза в 40%-ной NaOH при 20 ⁰ C	1,2-1,6	17,6-26,4 38,2-42,1	300-320 70-80
Сульфокатионитовая до гидролиза после гидролиза в	0,83	24,5 27,4	300 130

Из таблицы 3 после гидролиза предел прочности мембран при растяжении увеличивается, а относительное удлинение уменьшается.

В эфирной (негидролизованной) форме при повышении температуры до 90°C усилие растяжения снижается примерно на 2 порядка, что позволяет придавать полимеру различную форму.

Перфторированные мембраны обладают достаточно высоким сопротивлением продавливанию (около 883 кПа), однако сопротивление раздиру составляет лишь около 200 кПа.

Для улучшения механических характеристик мембраны армируют тканями из фторированных полимеров, неткаными волокнами, в том числе и углеродными, металлической сеткой или металлической проволокой.

Армирующая ткань может быть расположена как внутри мембраны, так и на одной из ее поверхностей. Последнее предпочтительнее, так как при этом в меньшей степени повышается электрическое сопротивление и увеличивается стойкость к многократному изгибу.

Электрическое сопротивление армированных мембран может быть рассчитано из характеристик армирующей ткани (толщина нити, шаг между нитями). Для повышения шага армировки используют комбинированные ткани из политетрафторэтиленовых, а также вязких нитей, разрушающихся при электролизе. Армирование с помощью сетки снижает усадку мембраны до 3%, а разрывы в полимере сохраняются в пределах ячейки сетки, что предотвращает их дальнейший рост. Прочность при разрыве таких мембран увеличивается в 2 раза и достигает для воздушно-сухой мембраны (50%-ная влажность, 25°C) 76,4 Н/мм², относительное удлинение уменьшается до 50%, сопротивление продавливанию увеличивается до 1,2 МПа.

Армирование перфторированных мембран производится в две стадии. На первой стадии в армирующую ткань путём прокатывания, при температуре 240 – 320°C внедряют слой полимера предпочтительно в сульфонильной форме (содержащей группы –SO₂F), как наиболее термопластичной. При этом армирующая ткань только одной стороной внедряется в слой полимера. Затем в пленке, армированной тканью, делают отверстия, свободное сечение которых составляет 5 – 20% от площади мембраны. На второй стадии на армированную пленку с отверстиями накладывают вторую полимерную пленку и прокатывают её при 150–350 °C с образованием пленки, не содержащей отверстий. При прокатывании в условиях вакуума вторая пленка притягивается в отверстиях к армирующей ткани первой пленке таким образом, что армирующая ткань оказывается расположенной между слоями полимера. Другой способ приведет к одностороннему армированию. В этом случае армирующая сетка с одной стороны находится на поверхности мембраны (Нафион-425). Следует отметить, что в процессе армирования во всех случаях полимерная пленка испытывает дополнительное воздействие температуры и давления. Эта технология приводит к снижению удельной влагоемкости материала и незначительному уменьшению

обменной емкости армированного образца по сравнению с исходным полимером приведен в таблице 4. Величина обменной емкости армированной мембраны Нафион-425, пересчитанная на 1 г сухой мембраны, составляет 0,81 ммоль/гсух, а обменная ёмкость исходного полимера Нафион-120 равна 0,83 ммоль/гсух [7].

Таблица 4 - Физико-химические характеристики мембран

№ ана	Мембрана	l, см	W, наб., %	Q, мол Б/Г _{наб.}	E, W, Г _с ух./моль	n, мо ль H ₂ O/ мо ль SO ₃ -	Частота плетения нитей число нитей/ 10 см
1	Нафион-117	0,018	5,5	0,78	100	11, 3	-
2	Нафион-425	0,031	5,8	0,68	200	12, 9	170

Существенное улучшение механических свойств достигается при объемном армировании, когда в пленку вводят волокна или фибриллы фторопласта.

Исследования структуры перфторированных ионообменных мембран показали, что они являются полукристаллическими полимерами со степенью кристалличности до 40%. В некристаллической области мембраны существуют гидрофобная фторуглеродная фаза и гидрофильные ионные области.

Перфторированные катионообменные мембраны обладают исключительно высокой химической стойкостью.

1.3 Перфторированные катионообменные мембраны

Для электролиза растворов поваренной соли с получением хлора и каустической соды могут быть использованы только перфторированные катионообменные мембраны, химически и механически стойкие в условиях электролиза.

Мембраны из высокомолекулярных катионообменных смол представляют собой пространственную сетку, образованную длинноцепочечными сшитыми полимерными цепями, несущими ионогенные группы (сульфонильные, карбоксильные). Электропроводимость катионообменных мембран обусловлена переносом тока подвижными противоионами (Na, K, H) и тем больше, чем выше концентрация ионогенных групп в смоле, степень диссоциации активных групп смолы и подвижность противоионов внутри мембраны.

При применении катионообменных мембран с селективной проницаемостью для катионов (ионов натрия) при производстве хлора и каустической соды отпадает необходимость в протоке электролита из анодного

пространства в катодное. При подаче в катодное пространство чистой воды можно электролизом раствором поваренной соли получать каустическую соду с малым содержанием загрязняющих примесей. Содержание в каустической соде хлоридов и других примесей зависит от селективности катионообменной мембраны и возможных нарушений ее целостности.

При этом можно осуществлять процесс с достаточно высоким выходом по току, так как перенос ионов OH^- из катодного пространства в анодное в большой степени ограничивается селективностью катионообменных мембран. Однако, в зависимости от типа мембраны и условий проведения электролиза, потери тока на перенос ионов OH^- через мембрану из катодного пространства в анодное могут достигать значительной величины. Между раствором и поверхностью мембраны, омываемой щелочным католитом, устанавливается равновесное распределение ионов OH^- , причем содержание щелочи в мембране зависит от ее структуры и свойств и возрастает при увеличении концентрации щелочи в католите. Если концентрация щелочи в католите невелика, незначительна и концентрация ионов OH^- в мембране, а следовательно, невелика доля тока, переносимая ими. С ростом концентрации щелочи в растворе увеличивается активность щелочи в мембране и доля тока, переносимого ионами OH^- , может возрастать до 20% и более от величины общего тока [8].

В концентрированных растворах щелочи снижается активность воды в мембране и ее набухаемость, что сопровождается уменьшением подвижности ионов в мембране и ростом ее удельного сопротивления. Подвижность ионов Na^+ снижается при увеличении концентрации щелочи в большей степени, чем подвижность OH^- , что можно объяснить связыванием части ионов Na^+ .

К катионообменным мембранам для хлорных электролизеров предъявляются очень высокие требования. Помимо высокой селективности, хорошей электрической проводимости и механических свойств, катионообменные мембраны должны быть стойкими при рабочей температуре электролиза как и хлору, гипохлориту и раствором хлоридов щелочных металлов, так и к раствором щелочей сравнительно высокой концентрации. Некоторые электрохимические процессы, где требования к мембранам были не так высоки, давно применяются в промышленности.

Проводились многочисленные исследования процесса электролиза хлоридов щелочных металлов с ионообменными мембранами с целью получения каустической соды без применения ртути. Основной трудностью, возникавшей при практической реализации этих предложений, была недостаточная селективность ионообменных мембран, что приводило к загрязнению получаемой щелочи ионом хлора и снижению выхода щелочи по току с повышением ее концентрации. Помимо этого, ионообменные мембраны обладали недостаточной химической и температурной стойкостью в условиях электролиза. Эти трудности обусловили появление скептического отношения к перспективе применения ионообменных мембран в производстве хлора и каустической соды, что сильно тормозило разработку промышленной

технологии. Тем не менее интерес к этому процессу не пропал и исследования в этой области продолжались.

Первым образцом ионообменных мембран, нашедшим промышленное применение в производстве хлора и каустической соды, была мембрана типа «Нафийон». Основой ее служит сополимер тетрафторэтилена и перфторалкилвинилового эфира, содержащего сульфогруппы, эквивалентная масса сополимера 950-2000. В 1964 году американская фирма «Дюпон» («Du Pont») запатентовала способ получения фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы, полимеризацией которых в водной среде с использованием пероксида водорода в качестве инициатора и были получены первые полимерные мембраны, широко известные под торговой маркой «Нафийон». Позднее аналогичные мембраны стали выпускаться и в России под названием МФ-4СК. Первые в мире промышленные установки с применением мембран „Nafion“ запущены в Японии в 1975–1976 годах. В 70-е годы были начаты широкие научные исследования свойств этих полимерных электролитов, главным образом механизма их проводимости.

В настоящее время компания DuPont производит мембраны с эквивалентным весом 1000 и 1100 г/моль (обменная емкость 0,9 и 1,0 мг-экв/г соответственно) и толщиной 25 – 175 мкм. «Нафийон» представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами [9].

В соответствии с рисунком 1 краткое рассмотрение свойств «Нафийон» позволяет выделить основные направления его практического использования.

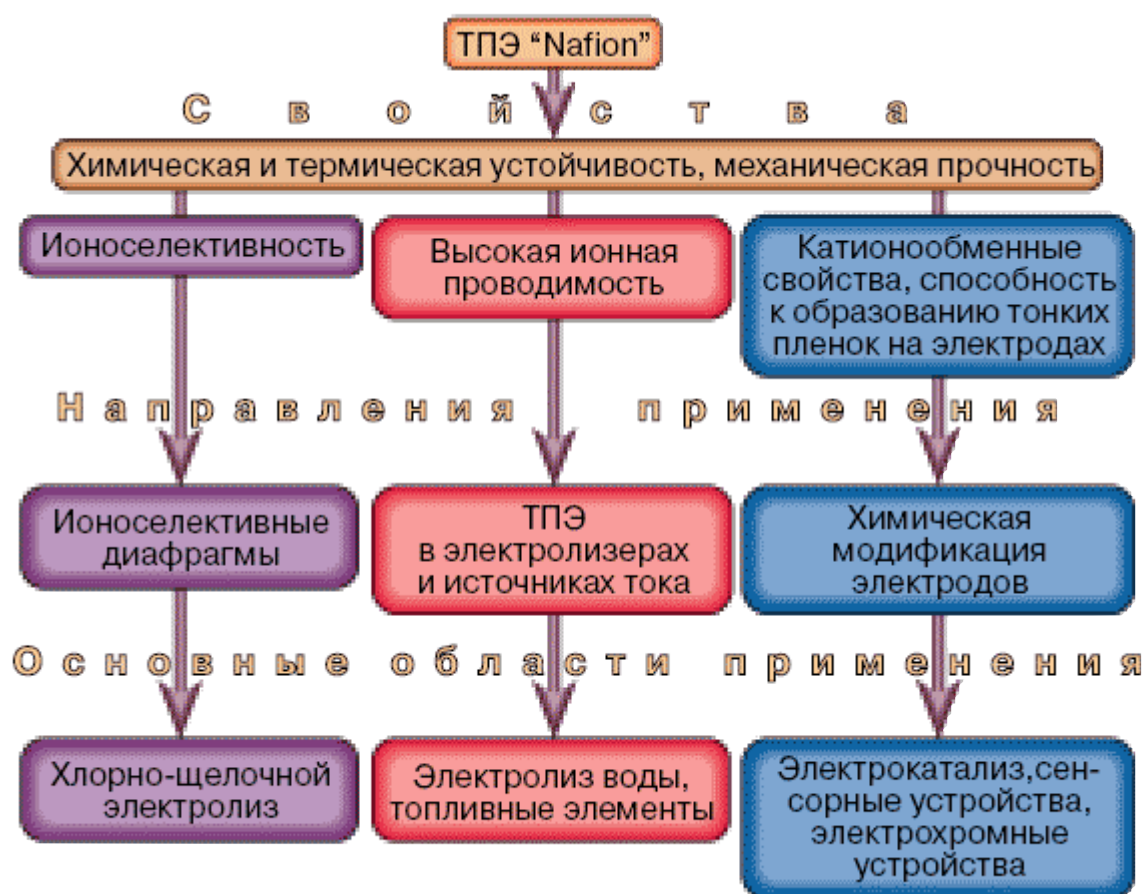
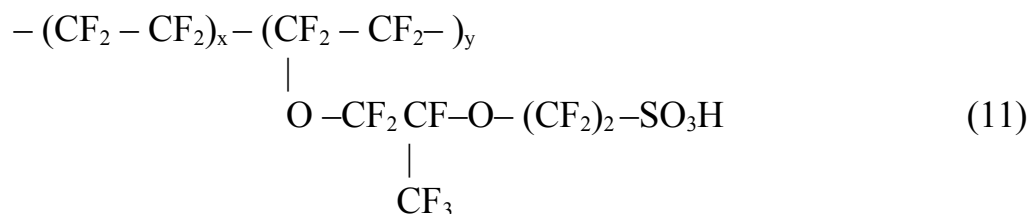


Рисунок 1 - Свойства и основные области применения мембраны «Нафцион»

Мембрана «МФ-4СК» представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами:



В соответствии с рисунком 2 приведена структура мембраны «МФ-4СК».

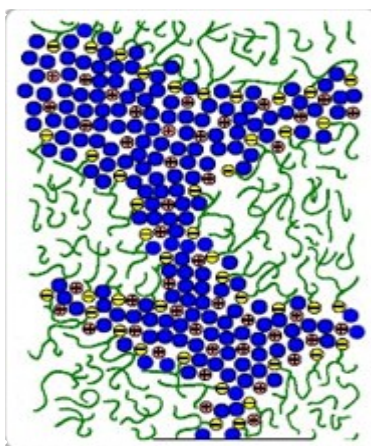


Рисунок 2 - Структура мембраны «МФ-4СК»

За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп в мембране происходит

самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой и сульфогруппами, которые разделены гидрофобными полимерными цепями.

Такая уникальная структура обеспечивает мембранам МФ-4СК одновременно высокую протонную проводимость (до 0,1 См/см при 25° С) и механическую прочность. Кроме того, такие мембраны имеют чрезвычайно высокую химическую стойкость (как к гидролизу, так и к окислению), сравнимую с тефлоном и высокую термостойкость. В то же время, эти мембраны имеют определенные недостатки [10]. В первую очередь, к ним относится необходимость поддержания высокой (около 95 %) влажности, ограниченный температурный интервал стабильной работы (до 100 °С) и высокая стоимость. Несмотря на эти недостатки, именно этот класс мембранных материалов в настоящий момент наиболее широко используется (таблица 5).

Таблица 5 - Применение материалов на основе перфторированных мембранных сополимеров

Название	Область применения
Мембраны МФ-4СК-1	В твердополимерных топливных элементах
Мембраны МФ-4СК-10	В электролизерах воды для получения водорода и кислорода, в электролизерах для получения хлора и гипохлорита для обеззараживания воды, для очистки агрессивных водных растворов электрохимическим способом.

В таблице 6 приведены свойства материалов на основе перфторированных мембранных сополимеров.

Таблица 6 - Свойства материалов на основе перфторированных мембранных сополимеров

Наименование показателя	Значение показателя	
	Мембраны МФ-4СК-10	Мембраны МФ-4СК-1
Толщина, мм	0,17-0,24	0,30-0,70
Ширина, мм, не более	400	300
Длина, мм, не более	По согласованию	300
Внешний вид	Пленка с ровной поверхностью, прозрачная или матовая, бесцветная или желтоватого цвета. Допускается наличие полос и	Пленка с ровной поверхностью, прозрачная или матовая, бесцветная или желтоватого цвета.

	риск, образующихся при экструзии, темных и белых точек, геликов	
Прочность при разрыве в сухом состоянии, (МПа), не менее	12,0	10,0
Удельное объемное электрическое сопротивление Н ⁺ - формы во влажном состоянии, Ом.м, не более	0,2	12,0
Обменная емкость, мг- экв/г	0,84-0,93	0,9-1,1

Внешне мембрана «МФ-4СК» представляет собой оптически прозрачные в видимой части спектра листы толщиной от 0,1 до 1 мм. Вследствие инертности своей фторуглеродной основы, мембрана чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте), механически прочен и термически устойчив (до 100°C). Обычно он выпускается в протонированной или натриевой форме ($K = H^+$ или Na^+ соответственно). Эквивалентная масса «МФ-4СК» составляет от 900 до 1200 г в расчёте на эквивалент сульфогрупп [11].

Исследования внутреннего строения «МФ-4СК» показали, что он имеет двухфазную структуру. В соответствии с рисунком 3 основа полимера (гидрофобная фаза) состоит из фторуглеродных и эфирных цепей, расположенных в пространстве таким образом, что функциональные сульфогруппы группируются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å (рисунок 3).

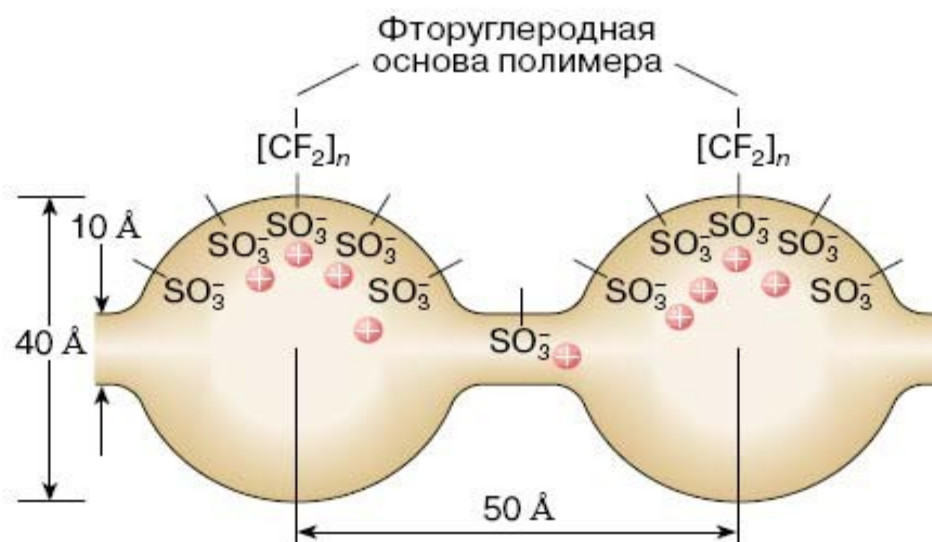


Рисунок 3 - Внутренняя структура «МФ-4СК»

Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую, гидрофильную фазу мембраны, также что небольшие по размеру катионы могут легко переходить из одной полости в другую, тогда как движение анионов через узкие каналы затруднено из-за отталкивания от одноимённо заряженных функциональных групп. Это свойство определяет возможность использования «МФ-4СК» как ион-селективных мембран, способных пропускать одни ионы и задерживать другие [12].

Главной особенностью «МФ-4СК» является её чрезвычайно высокая ионная проводимость. Величину проводимости или скорость транспорта заряда через них принято оценивать через коэффициент диффузии заряженных частиц (коэффициент диффузии заряда) D ($\text{см}^2/\text{с}$). Коэффициент диффузии ионов Na^+ в мембране «МФ-4СК» составляет около $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия. В соответствии с рисунком 4 электрохимический синтез хлора и каустической соды с применением «МФ-4СК».

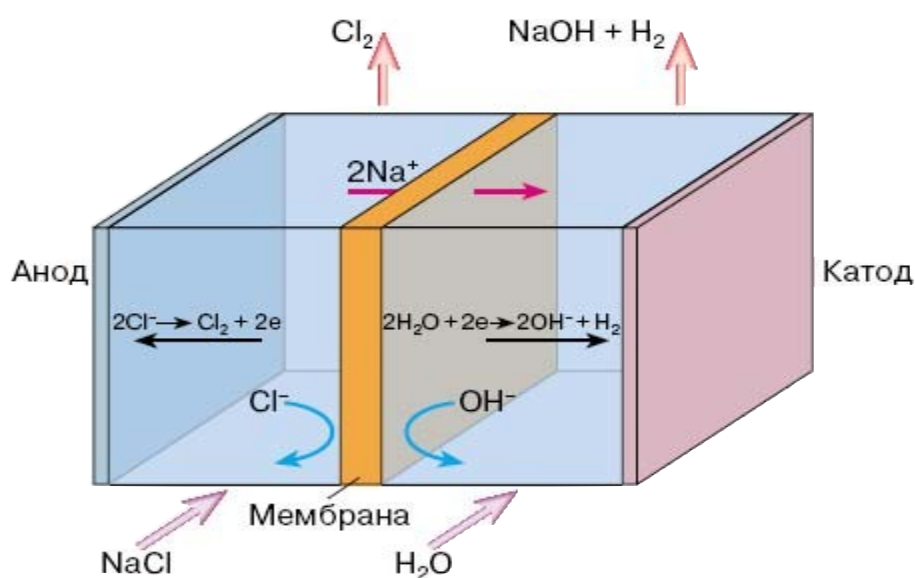


Рисунок 4 - Схема электрохимического синтеза хлора и гидроксида натрия с применением «МФ-4СК»

Концентрация щелочи и ее чистота зависят от условий электролиза, качества и селективности применяемых ионообменных мембран. Как показали исследования, проведенные на различных мембранах с углеводородной полимерной основой выход щелочи по току с увеличением ее концентрации до 6-7 моль/л снижается практически линейно и при концентрации 7-7,5 моль/л достигает примерно 50%. При дальнейшем повышении концентрации NaOH скорость снижения выхода по току замедляется. На различных мембранах ход

кривых несколько отличается друг от друга, однако общая закономерность сохраняется.

В гидролизованном виде смола представляет собой твердый электролит с высокой удельной ионной электропроводимостью. Перенос тока в ней осуществляется избирательно катионами. Сочетание исключительно высокой химической стойкости с высокой селективностью делает эти соединения пригодными для использования в качестве ионообменной мембраны в электролизерах для получения хлора и чистой каустической соды.

Электрохимическая характеристика мембран такого типа зависит от эквивалентной массы смолы, способа ее приготовления и обработки. От эквивалентной же массы смолы зависят степень гидрофильности полимера, его электропроводимость и селективность. С увеличением эквивалентной массы снижается концентрация ионоактивных групп в смоле, а также степень гидрофильности полимера, то есть число молекул воды, адсорбированной смолой на одну сульфогруппу [13]. Это сопровождается повышением селективности мембраны при одновременном снижении удельной электропроводимости.

В соответствии с рисунком 5 зависимость абсорбции воды материалом мембраны от эквивалентной массы полимера в H^+ , Na^+ и K^+ -формах.

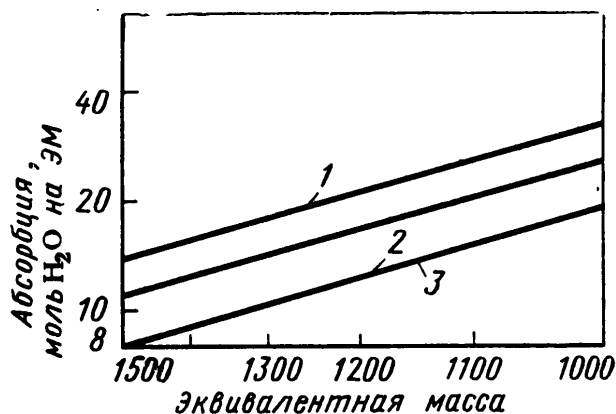


Рисунок 5 - Зависимость абсорбции воды мембраной от эквивалентной массы полимера в форме: 1 – H^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – K^+

В соответствии с рисунком 6 соответствующая зависимость выхода щелочи по току при 80⁰C, плотности тока 3,1 кА/м² и 20%-ной концентрации щелочи в католите.

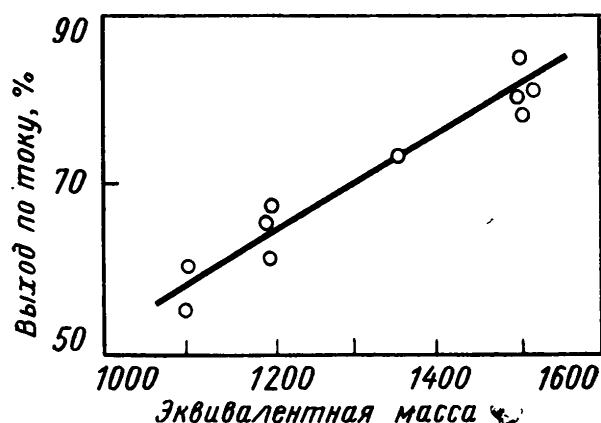


Рисунок 6 -

Зависимость

выхода щелочи по току от эквивалентной массы полимера мембраны

Выход по току при любом режиме проведения электролиза зависит главным образом от той части мембраны, которая находится в контакте с катодом.

Разработано составные мембраны с толщиной слоя полимера 0,02-0,03 мм и эквивалентной массой 1500, что должно снижать потери напряжения в мембране и расход энергии.

Для улучшения механической прочности мембрану армируют сеткой или тканью, а также помещают ее между двумя защитными пластинами или рамами [14]. Для нормальной работы мембраны необходимо обеспечить смачиваемость армирующей ткани и самой мембраны электролитом. Армирование мембраны уменьшает ее удельную электропроводимость.

На катоде электролизера с ионообменными мембранами происходит разряд молекул воды с выделением водорода и образованием гидроксид-ионов почти со 100%-ным выходом по току. Однако практический выход щелочи по току значительно ниже из-за миграции ионов OH^- через мембрану из катодного пространства в аноде. Помимо потери выхода щелочи по току, этот процесс приводит также к подщелачиванию анолита, увеличению доли тока, затрачиваемого на выделение кислорода на аноде, и к образованию гипохлоритов и хлоратов в анодном пространстве. Для снижения скорости этих процессов значение pH в анодном пространстве обычно поддерживают на оптимальном уровне добавлением соляной кислоты.

Выход по току зависит от эквивалентной массы полимера, определяющей степень гидрофильности мембраны. Выход по току также сильно зависит от концентрации щелочи в катодном пространстве. С ростом концентрации щелочи выход по току сначала снижается, а затем может вновь возрасти, проходя через максимум при определенной ее концентрации.

При работе с простой мембраной «МФ-4СК» по мере возрастания концентрации щелочи выход по току быстро снижается за счет увеличения проникновения ионов OH^- из катодного пространства в анодное и достигает минимального значения при концентрации щелочи около 20%. Затем при дальнейшем увеличении содержания щелочи в катоде наблюдается

увеличение выхода по току и при концентрации около 37,5% NaOH выход по току достигает экстремального значения примерно 75%.

В соответствии с рисунком 7 приведены данные по определению выхода щелочи по току при различной ее концентрации в катодите лабораторного электролизера с мембраной типа «МФ-4СК». Результаты получены при работе в течение месяца на анолите, содержащем 270 г/л NaCl [15].

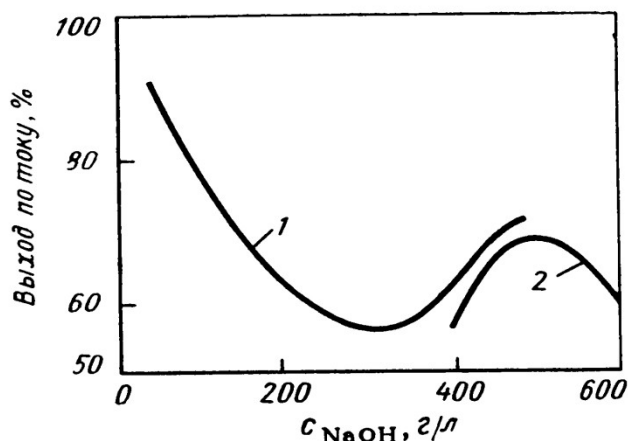


Рисунок 7 - Зависимость выхода щелочи по току от ее концентрации в катодите при электролизе с мембраной «МФ-4СК»: 1 – лабораторный электролизер ЭМ-1200; 2 – ячейка электролизера ЭМ-1250

Сложная зависимость выхода щелочи по току от ее концентрации в катодите позволяют предположить, что изменение щелочности катодита оказывает значительное влияние на структуру мембраны и изменяет скорость диффузии ионов Na^+ и OH^- . Это может быть также связано со специфическими свойствами концентрированных растворов NaOH и различной зависимостью коэффициентов активности ионов натрия и OH^- от концентрации щелочи в поступающем рассоле, матрице мембраны и в получаемой каустической соде.

Продолжительная работа электролизеров с мембраной «МФ-4СК» показала, что при увеличении концентрации NaOH в катодите более 5,3 н. (17,6%) наблюдается изменение в структуре полимера мембраны, что постепенно приводит к снижению выхода по току и увеличению сопротивления мембраны [16].

В соответствии с рисунком 8 зависимость сопротивления различных образцов мембраны типа «Нафтион» при изменении концентрации NaOH в катодите. При повышении концентрации NaOH сопротивление мембраны, напряжение на ячейке и удельный расход электроэнергии на производство существенно возрастают.

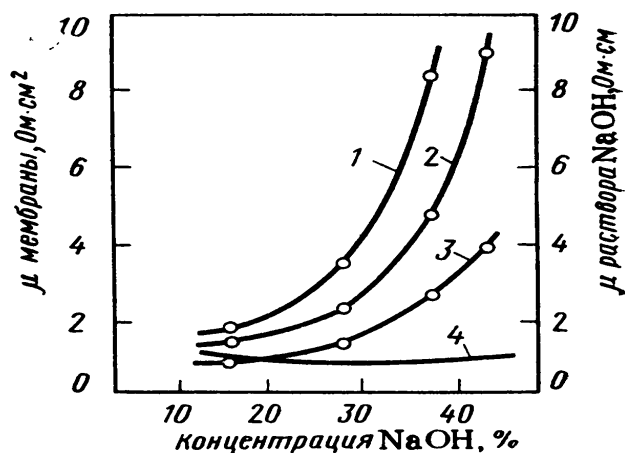


Рисунок 8 - Зависимость электрического сопротивления мембраны от концентрации NaOH в католите: 1–Нафион-315; 2–Нафион-425; 3–Нафион-415; 4 – раствор NaOH

Модифицированные мембраны «МФ-4СК», в которых сульфонатные группы заменены сульфоамидными, работают с более высоким выходом по току. Модифицирование осуществляется обработкой поверхности мембраны аммиаком или аминами. Амины взаимодействуют с сульфогруппами с образованием сульфоамидных групп. При обработке мембраны этилендиамином образуется тонкий слой сульфоамидного полимера; такая модификация обеспечивает выход по току, близкий к 90%. При использовании мембраны с сульфоамидным слоем общий характер зависимости выхода по току от концентрации получаемой щелочи сохраняется (аналогично мембране «Нафион»), но изменение выхода по току при изменении концентрации щелочи становится значительно меньше.

В соответствии с рисунком 9 эта зависимость, полученная на мембране «МФ-4СК», модифицированной этилендиамином, при электролизе 4,4 н. раствора NaCl при плотности тока $3,1 \text{ кА/м}^2$, напряжении 4,6 В и температуре 85°C . При концентрации щелочи около 30% получен высокий выход по току. Длительная работа при концентрации щелочи выше 30% приводит к снижению выхода по току.

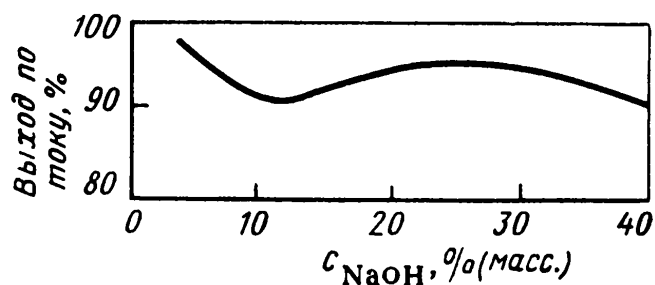


Рисунок 9 - Зависимость выхода щелочи по току от ее концентрации в католите пр электролизе с модифицированной мембраной «МФ-4СК»

Необходимо регулировать глубину обработанного амином слоя мембраны с целью обеспечения длительного повышения выхода щелочи по току при минимальных потерях напряжения. В зависимости от структуры мембраны и ее модификации изменяется и общее электрическое сопротивление мембраны. Для различных типов мембран «МФ-4СК», разрабатываемых для испытаний и промышленного использования, при толщине 0,15-0,18 мм сопротивление колеблется от 3,5 до 7,0 Ом/см².

В соответствии с рисунком 10 выход щелочи по току при электролизе с мембраной «МФ-4СК» несколько возрастает при увеличении концентрации NaCl в анолите. Указанная зависимость получена для мембраны «МФ-4СК» толщиной 0,18 мм с эквивалентной массой 1250 и концентрации щелочив катодном пространстве 500 г/л [17]. Скорость движения анолита и католита вдоль мембраны и плотность тока в пределах от 1,6 до 3,1 кА/м² существенно не влияют на выход щелочи по току.

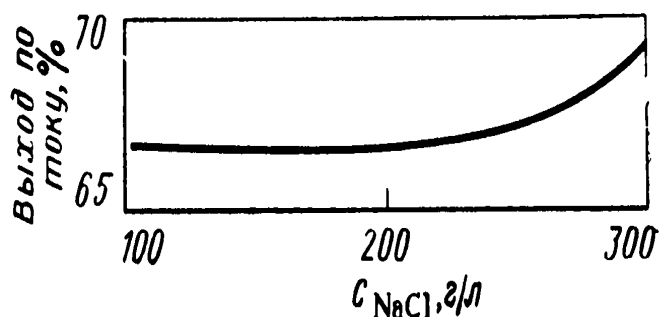


Рисунок 10 - Зависимость выхода щелочи по току от концентрации NaCl в анолите

Замена сульфогрупп сульфамидными способствует уменьшению удельной электропроводности мембраны, а следовательно, и увеличению потерь напряжения в ней и возрастанию напряжения на ячейке электролизера. Для мембраны «МФ-4СК» с эквивалентной массой 1200, модифицированной различными агентами, происходит следующее изменение удельного сопротивления и абсорбции молекул воды приведен в таблице 7.

Таблица 7 – изменение физико-химических характеристик мембраны «МФ-4СК»

Мембрана	Удельное сопротивление, Ом/м	Абсорбция воды, моль H ₂ O на эквивал.массу
Без обработки	78	30
После обработки : Метиламином	180	18,5
NH ₃	210	15
Этилендиамином	600	12,2

Помимо электролитического переноса ионов OH^- через мембрану, значительные потери выхода щелочи по току могут возникать из-за диффузионного переноса щелочи из катодного пространства в анодное.

В соответствии с рисунком 11 данные о скорости диффузии щелочи через мембрану «МФ-4СК» с эквивалентной массой 1150 при 80°C . Потери щелочи за счет обратной диффузии через сульфонатные мембраны эквивалентны плотности тока в несколько сот ампер на 1 м^2 и могут снижать выход по току в зависимости от структуры мембраны и условий проведения электролиза на величину до 10% [18].

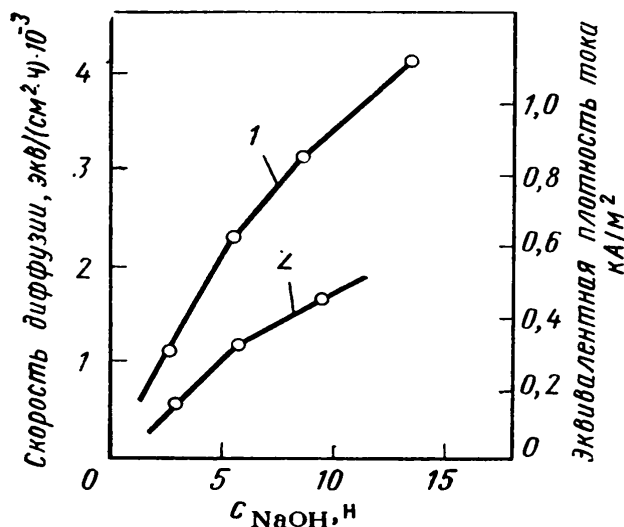


Рисунок 11 - Скорость диффузии NaOH через мембрану «МФ-4СК»:
1 – в воду; 2 – в насыщенный раствор NaCl

При электролизе с ионообменными мембранами значительно возрастают требования и чистоте рассола и в частности к содержанию в нем примесей кальция и магния, которые приводят к образованию осадков внутри мембраны и на ее поверхности. Осадки могут вызывать механическое разрушение структуры и изменять электрохимические свойства, приводя к локальному увеличению сопротивления мембраны и потерь напряжения в ней, а также к снижению выхода по току [19].

В соответствии с рисунком 12 кажущиеся коэффициенты диффузия NaOH через мембрану при различной концентрации щелочи в зависимости от температуры. Коэффициент диффузии щелочи в сульфонатных мембранах примерно в 10 раз ниже, чем в воде, и уменьшается с повышением концентрации NaOH . В концентрированных растворах NaOH он примерно в 2 раза ниже, чем в разбавленных. Диффузия щелочи через мембраны, модифицированные этилендиамином, примерно в 50 раз медленнее, чем через мембраны с сульфогруппами и такой же эквивалентной массой.

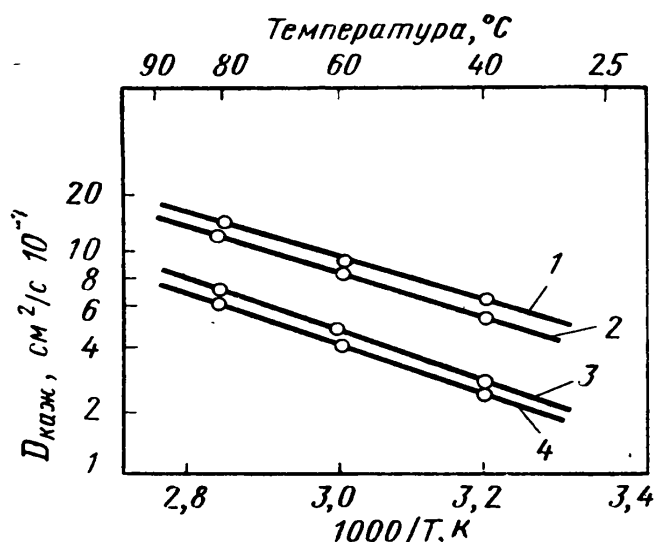


Рисунок 12 - Зависимость кажущихся коэффициентов диффузии NaOH через мембрану от температуры: в воду при концентрации щелочи: 1 – 2 – 6; 2 – 9 н. В насыщенный раствор NaCl: 3 – 6; 4 – 10 н

Аналогичное влияние будут оказывать также и другие двух и более валентные катионы (Fe^{2+} , F^{3+} и др.), присутствующие в рассоле и постепенно взаимодействующие с активными и ионообменными группами полимера мембраны.

Мембраны с сульфоамидными группами более чувствительны к присутствию солей жесткости в рассоле, чем мембраны с сульфогруппами. Для работы с модифицированными мембранами по-видимому, необходимо, чтобы содержание этих примесей в рассоле составляло $<0,5 \text{ млн.}^{-1}$. Помимо обычной содово-каустической очистки рассола, в результате которой содержание кальция и магния снижается соответственно до 10 и 1 млн.^{-1} , его необходимо подвергать дополнительной, так называемой финишной очистке.

При проведении электролиза на мембране, содержащей SO_3H -группы, при температуре 80°C , плотности тока $3,1 \text{ кА/м}^2$ и концентрации щелочи в катодном пространстве 20% добавление 20 млн.^{-1} кальция к рассолу привело за 10 сут работы к снижению выхода по току от 85 до 77% и увеличению напряжения на ячейке от 4,6 до 5,4 В. На модифицированной мембране при тех же условиях и добавлении 6 млн.^{-1} кальция за 10 сут работы выход по току снизился от 90 до 72%, а напряжение на ячейке выросло от 4,6 до 5,4 В [20].

Вредное действие солей жесткости может быть уменьшено добавлением к рассолу фосфатов. При этом на анодной стороне мембраны образуется гелеобразный, токопроводящий осадок, содержащий ортофосфат кальция. При работе на перфторсульфоамидной мембране в рассоле содержащем 3 млн.^{-1} солей жесткости, и добавлении 370 млн.^{-1} ортофосфата в течение 280 сут работы показатели существенно не изменились; выход по току составлял около 88%, напряжение на ячейке 3,9 В.

Дальнейшее улучшение электрохимических свойств при сохранении высокой химической стойкости достигнуто получением катионообменных мембран на основе перфторкарбоновых кислот.

В последнее время предложены мембраны, содержащие не одну, а две и более различных обменных групп, например SO_3H в сочетании с другими группами более низкой кислотности.

Уменьшение катодного выхода по току с ростом концентрации NaOH вызвано увеличением доли тока, переносимого ионами OH^- , и попаданием щелочи в анодное пространство. Суммарный анодный выход по току с учетом всех анодных продуктов – хлора, кислорода, хлората и гипохлората – постоянен и близок к 100%. Выходы по току отдельных анодных продуктов зависят от pH анолита, его состава, температуры процесса и материала анода.

В результате баланса образования кислоты при анодных процессах и поступления щелочи в анолит устанавливается определенное значение pH, которое и обуславливает распределение тока на выделение хлора и кислорода и образование хлората и гипохлорита. Чтобы выход хлора по току был высоким, необходимо корректировать величину pH в анодном пространстве, поддерживая ее на оптимальном уровне добавлением соляной кислоты. В связи со сравнительно низким выходом щелочи по току количество соляной кислоты, необходимой для поддержания оптимального значения pH в анодном пространстве, обычно составляет от 8 до 20% (мол.) от количества разлагаемого NaCl [21].

1.4 Методы изготовления и испытания мембран

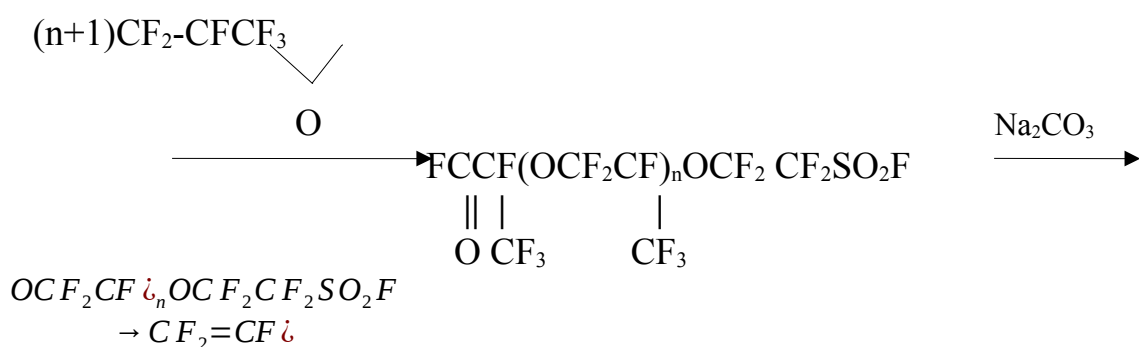
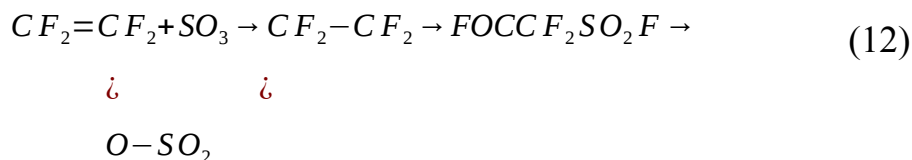
Гетерогенные ионообменные мембраны изготавливают путем введения измельченного ионита в расплавленный полимер с последующим прессованием или вальцеванием массы, которая при необходимости армируется. Двухслойные мембраны получают спрессовыванием соответствующих пленок.

Гомогенные мембраны можно получать различными путями. Например поликонденсационные мембраны получают при поликонденсации первичных или вторичных аминов с формальдегидом или эпихлоргидрином. Для получения полимеризационных мембран подвергают полимеризации или сополимеризации ненасыщенные соединения, содержащие ионообменные группы, или группы, переводимые в ионообменные при последующей обработке. При растворении в органическом растворителе двух полимеров, один из которых полиэлектролит, хорошо растворимый в воде, а другой – нерастворим в воде, и последующем удалении растворителя получают интерполимерные мембраны. В результате химической инертных пленок получают активированные мембраны. Реагент может сам содержать ионообменные группы либо в процессе обработки превращать в такие группы структурные элементы обрабатываемого полимера.

Процесс изготовления гомогенных полимеризационных перфторированных катионообменных мембран, используемые в производстве

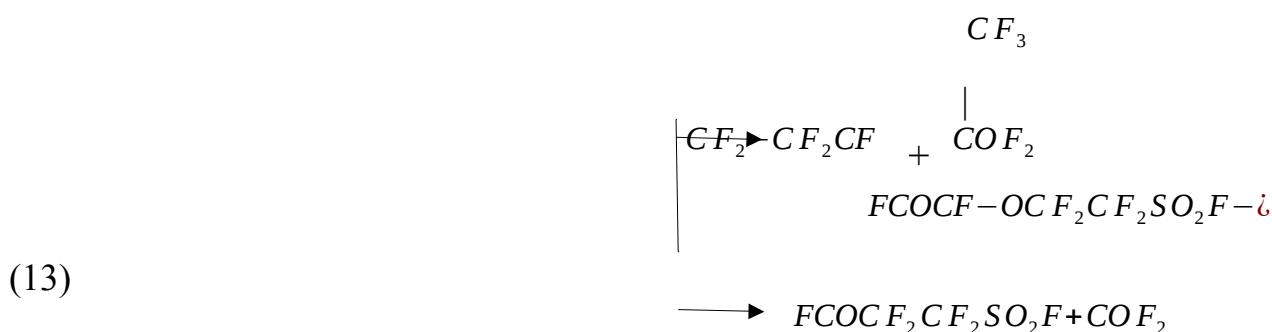
хлора и каустической соды включает синтез перфторвинильных мономеров, сополимеризацию мономеров с тетрафторэтиленом и собственно изготовление мембраны из сополимера. Перфторвиниловые мономеры содержат группы – SO₂F при получении сульфокатионитовых мембран либо – CO₂R при получении карбоксильных мембран.

Перфторвиниловые эфиры, содержащие группы – SO₂F, получают следующим образом [22]:



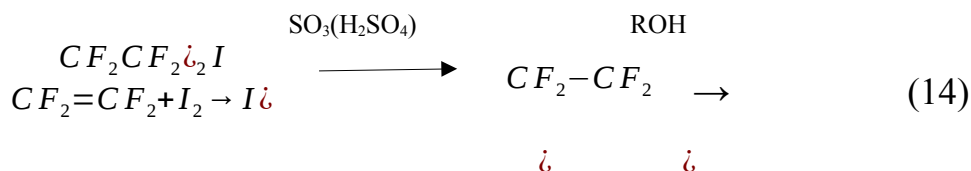
где n=1 или 2.

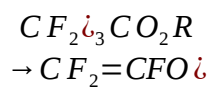
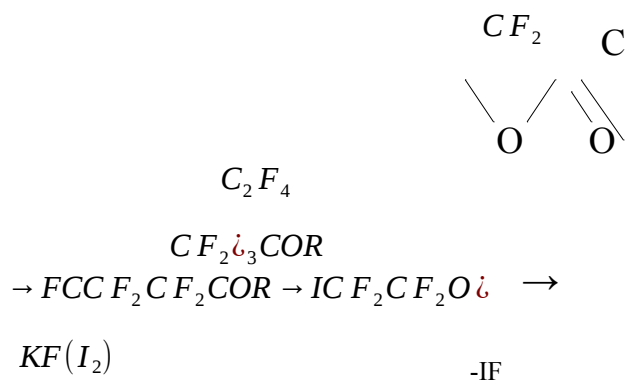
Если n=0, то:



Получение линейного эфира по последней реакции невозможно вследствие циклизации.

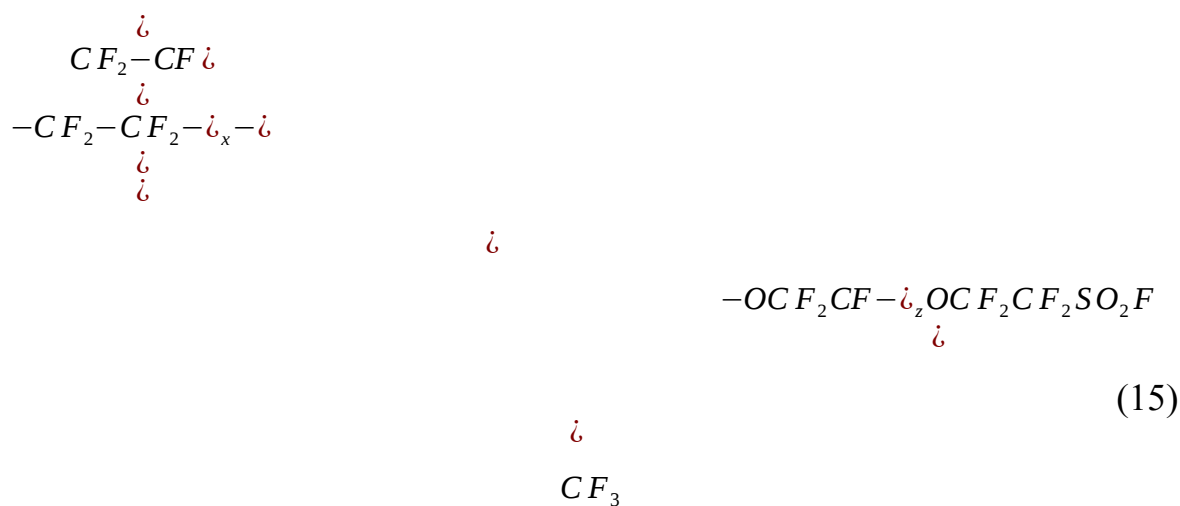
Перфторвиниловые эфиры, содержащие группы – CO₂R, получают в результате реакции:





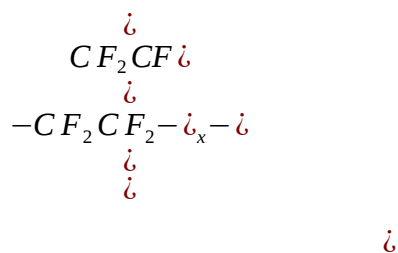
Сополимеры получают сополимеризацией указанных мономеров с тетрафторэтиленом по радикальному механизму.

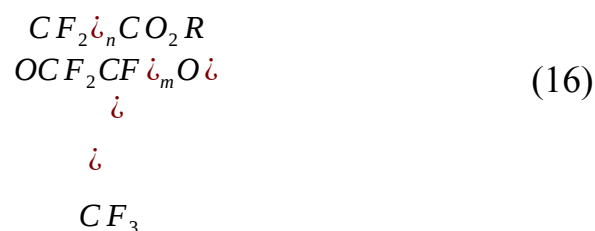
Сульфокатионитовый сополимер (Нафион) имеет формулу:



где: $x=1,3,5$;
 $y \approx 1000$;
 $z=1,2,3,\dots$

Карбоксильный сополимер (Флемион) имеет формулу:





где: m=0 или 1;
 n=1-5;
 R-алкил.

Перфторированные сополимеры по мере увеличения содержания функциональных групп в боковых цепях переходят из кристаллического состояния в некристаллическое. При соотношении мономеров, принятых при изготовлении ионообменных мембран, получают некристаллические термопластичные полимеры. Из этих полимеров можно формовать пленки путем экструзии из расплава. Полученные пленки подвергают гидролизу и превращают в ионообменные мембраны, содержащие сульфо- или карбоксильные группы [23].

Двухслойные перфторированные мембраны, состоящие из слоев с сульфо- и карбоксильными группами, могут быть изготовлены дублированием или химической модификацией.

При химической модификации можно создать более тонкий слой, содержащий группы COO^- . Путем подбора режима модификации можно достичь плавного изменения концентрации ионообменных групп по толщине пленки. Однако при этом число групп $-CF_2-$ между ионообменной и эфирной группой будет на одну меньше, что может сказаться на стойкости мембраны в концентрированных щелочах.

При изготовлении мембран, содержащих сульфокислотные и карбонильные ионообменные группы с постепенным изменением содержания карбоксильных групп по толщине, сульфокатионитовую гидролизованную мембрану после сушки выдерживают в растворе пентахлорида фосфора в оксихлориде фосфора (соотношение 1:3) при температуре $110^\circ C$ в течение 20 ч. Затем два листа мембраны зажимают в раме и выдерживают в 57%-ном растворе HI и ледяной уксусной кислоты (объемное отношение 11:1) при температуре $72^\circ C$ в течение 17 ч. Мембрану подвергают гидролизу в водном растворе гидроксида натрия и окислительной обработке 5%-ным раствором гипохлорита натрия при температуре $90^\circ C$ в течение 16 ч. Если для обработки использовать раствор HI без добавки ледяной уксусной кислоты, то изменение содержания карбоксильных групп по толщине мембраны будет недопустимо резким (до 19% на 1 мкм толщины). Для обеспечения более плавного перехода содержания карбоксильных групп по толщине при обработке могут быть использованы карбоновые кислоты, сульфокислоты, спирты, нитрилы и эфиры фракции C_1-C_{12} [24].

Для перевода сульфогрупп в тонком слое мембраны в карбоксильные группы исходный полимер обрабатывают гидразином, смесью $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$, соединениями йода или неорганическим окислителем в присутствии катализатора. При последующем окислении или гидролизе получают карбоксилсодержащую пленку. Полимер можно перевести в карбоксильную форму и через образование промежуточного аминированного полимера при воздействии на него анионными радикалами. Подобным образом можно получать карбоксильный полимер и в виде порошка с последующей переработкой в пленку.

Для получения полимера, содержащего одновременно карбоксильные и сульфокислотные группы, используют три мономера: тетрафторэтилен, перфторированный мономер с группами $-\text{COOR}$, причем содержание карбоксилсодержащего мономера составляет 10-65% (масс.) .

Для перевода поверхностного слоя сульфокислотной мембраны в азотзамещенные сульфамидные группы используют метиламин и диамины типа $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, где $n=2-10$. При обработке щелочью сульфамидные группы преобразуются в солевую форму $(\text{SO}_2\text{NR})_s\text{T}$, где T – щелочной металл, s-его валентность. При обработке полиамином сульфогруппы переходят в соединения вида $\text{SO}_2\text{NRR}_I - \text{NR}_I\text{R}_{II}$ ($R=\text{H}$, Na, K; R_I -алкильная группа C_3-C_6 ; $R_{II} - \text{R}$ или SO_2^-).

Особенно важной для достижения высокого качества ионообменных мембран является стадии армирования. Армированную мембрану получают в две стадии [25].

На первой стадии в армирующую ткань путем прокатывания при $240-320^\circ\text{C}$ внедряют слой полимера предпочтительно в сульфонильной форме (содержащей группы SO_2F), как наиболее термопластичный. При этом армированная ткань только одной стороной внедряется в слой промежуточного полимера. Затем в пленке, армированной тканью, делают отверстия, свободное сечение которых составляет 5-20%.

На второй стадии на армированную пленку с отверстиями накладывают вторую полимерную пленку и прокатывают ее при $150-350^\circ\text{C}$ с образованием пленки, не содержащей отверстий. При прокатывании в условиях вакуума вторая пленка притягивается в отверстиях к армирующей ткани и первой пленке таким образом, что армирующая ткань оказывается расположенной в центре.

Для оценки применяемой в электролизе ионообменной мембраны необходимо определить ее селективность (или выход щелочи по току применительно к условиям электролиза), электрическое сопротивление (или падение напряжения), а также перенос воды и ионов хлорида.

Селективность мембраны определяется выходом по току щелочи в условиях электролиза и означает долю электрического тока, переносимого через мембрану щелочным катионом (Na^+ , K^+ , Li^+). Селективность может быть определена путем измерения мембранного потенциала или прямым методом. Число переноса Na^+ определяется следующим образом:

$$t_{Na} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_M}{E_M^0 + 1} \right) \quad (17)$$

где: E_M - измеряемый потенциал мембраны в бестоковом состоянии;

E_M^0 - теоретический потенциал мембраны.

При прямом методе определения используют ячейки, разделенную мембраной на анодное и катодное пространства, причем первое заполняется раствором NaCl, второе – оттитрованным раствором NaOH. Электролиз проводят около часа. Количество образовавшейся щелочи определяют титрованием всего объема жидкости, заполняющей катодное пространство. Расчет селективности проводят, сравнивая прирост содержания щелочи с количеством прошедшего электричества.

Выход по току на катионообменной мембране в широких пределах не зависит от состава и концентрации анолита, оказалось возможным при измерении выхода по току в условиях электролиза хлоридов в качестве раствора для заполнения анодного пространства использовать электролит, при электролизе которого не выделяется хлор. При этом на аноде протекает реакция разложения воды и образования иона H^+ со 100%-ным выходом. Образующийся ион H^+ нейтрализуется щелочью, как проникающей через мембрану из катодной камеры, так и автоматически подаваемой в анодное пространство для поддержания постоянного значения pH анолита. По количеству последней рассчитывают выход по току щелочи.

Выход по току на ионообменной мембране определяли по количеству перенесенных через мембрану гидроксид-ионов. Чтобы исключить взаимодействие ионов OH^- с продуктами анодных реакций, непосредственно к мембране примыкала индикаторная камера, заполненная раствором NaCl. Анод был размещен во вспомогательной камере, расположенной в 4-й по счету камере после индикаторной. Выход по току рассчитывали из данных материального баланса работающего в непрерывном режиме электролизера при добавлении в рабочий раствор радиоактивного раствора.

При определении выхода по току щелочи на образце мембраны промышленных размеров следует учитывать неравномерность характеристик мембраны по площади поверхности. Дана оценка дисперсии выхода по току на макроскопическом образце мембраны исходя из измеренной в лаборатории селективности ее малой части как задача прогнозирования масштабного перехода. При этом учитывалось влияние электрического тока, проходящего через мембрану при ее работе в электролизере. На основании этого предложена методика проведения лабораторных экспериментов для определения дисперсии микрообразцов [26].

Электропроводимость мембран может быть определена тремя методами: бесконтактным, контактным и ртутно-контактным.

Бесконтактный метод измерения состоит в определении электрического сопротивления мембраны как разности сопротивлений ячейки с мембраной и без нее. В качестве электродов используют платинированную платину, а измерения проводят на переменном токе.

Контактный метод заключается в измерении сопротивления мембраны, находящейся в непосредственном контакте с электродами.

Ртутно-контактный метод заключается в том, что в качестве контактирующей среды между мембраной и электродом используют ртуть.

Применительно к хлорному электролизу значения электропроводимости мембраны не всегда дают возможность оценить падение напряжения в реальном работающем электролизере, поэтому различие в падении напряжения на мембране, определенном под током, и в падении напряжения, рассчитанном из данных по электропроводимости в равновесных условиях, при получении концентрированных щелочей весьма значительно. В связи с этим важно определить падения напряжения на мембране под током при контакте с рабочими растворами.

Перенос мембраны через мембрану измеряли двумя методами [27]. По первому из них перенос воды определяли в системе, когда с обеих сторон мембраны находился раствор щелочи. Чтобы определить перенос воды (выражаемый как число молей воды, перешедших через мембрану при прохождении 1 Фарадея электричества), в начале и конце каждого опыта измеряли объемы анолита и католита, и в отобранных пробах определяли молярные концентрации щелочи и воды в обоих отделениях.

По второму методу перенос воды определяли в системе, приближенной к условиям промышленного электролиза при поддержании в анодном пространстве требуемой концентрации NaCl. Зная установившиеся значения концентрации щелочи, рассчитывали число молей воды, приходящихся на один ион Na^+ в католите (N); перенос воды (число молей воды, переносимых из анолита в католит, в расчете на перенесенный ион Na^+) определяли с учетом разряда воды на катоде и уноса пара.

Диффузию через мембраны определяли по изменению содержания диффундирующего компонента с одной стороны мембраны либо по обе ее стороны. Концентрацию ионов находят аналитическим путем, кондуктометрически либо с использованием радиоактивных индикаторов. Последний способ предпочтителен для определения диффузии воды или коэффициентов самодиффузии.

Для расчета коэффициентов диффузии используют значение толщины поверхностного примембранного перемешиваемого слоя электролита. Для его фиксации необходимо стабилизировать гидродинамические условия при измерениях, что достигается применением в измерительных ячейках мешалок с высоким числом оборотов либо путем вращения самих мембран.

1.5 Особенности эксплуатации ионообменных мембран

Специфические свойства ионообменных мембран обусловили необходимость особых требований к правилам их эксплуатации (транспортирования, обращения с пленками, проверки их герметичности и устранения дефектов).

Из-за малой толщины ионообменные мембраны обладают недостаточной механической прочностью, а наличие гидратационной воды в полимере делает их нестойкими при замерзании, поэтому при транспортировании и хранении мембран должны быть исключены механические нагрузки и возникновение отрицательных температур.

Наиболее удобно транспортировать мембраны намотанными на трубу, которая помещается в герметичный пакет и в тубус. Детали упаковки изготавливают из полимерных материалов. Мембраны в гидролизованном виде желательно увлажнять во избежание подсыхания. Чтобы исключить растрескивание при недостаточной эластичности мембран, их можно хранить и транспортировать в развернутом виде, помещая в герметичные пакеты или ящики. Перед установкой в электролизер мембраны помещают в развернутом виде в пропитывающую жидкость.

При работе с мембранами следует обеспечивать их механическую целостность и исключить подсыхание, поэтому не следует их перегибать и длительное время оставлять на воздухе. Перемещение мембран в производственных помещениях либо с использованием специальных приспособлений (рамок, подвесок из труб), либо вручную двумя работниками.

Герметичность ионообменных мембран может быть проверена визуально путем осмотра поверхности при соответствующем подсвете, испытанием под давлением воздуха, по протеканию красителя. В последнем случае мембрану раскладывают на гладкой светлой подложке (фильтровальная бумага) и по всей поверхности прокатывают валик с нанесенным на него спиртовым раствором красящего вещества. Пятна, появляющиеся на бумаге, свидетельствуют о наличии дефектов.

Указанным образом осуществляют проверку мембран перед установкой в электролизер либо после демонтажа их из электролизера. Перед пуском электролизера герметичность мембран можно проверить путем заполнения анодного или катодного пространства электролизера водой или электролитом с контролем подтекания из соседних с заливаемыми ячеек [28].

В работающем электролизере крупные нарушения герметичности мембран могут быть обнаружены по проникновению раствора электролита в соседние электродные ячейки, по увеличению содержания хлорида в получаемой щелочи, повышению pH анолита, изменению напряжения на ячейках биполярного электролизера, либо изменению токовой нагрузки на ячейках монополярного электролизера.

Без разборки электролизера можно определить негерметичную мембрану, если после отключения электричества и опорожнения электродных ячеек залить в камеру индикатор (краситель) и обнаружить его появление в сливном штуцере соседней камеры. Другой способ заключается в том, что в анодную или

катодную камеру подают азот или аргон и дефектную мембрану определяют путем измерения разности давлений газа.

Предварительная обработка мембран позволяет улучшить их эксплуатационные свойства при электролизе: исключить образование складок и связанное с этим ухудшение процесса, снизить напряжение, повысить выход по току, упростить обращение с мембранами.

Установка в электролизер сухой мембраны без предварительной обработки приводит к образованию складок в процессе эксплуатации из-за набухания полимера в рабочих растворах. Складки на мембране приводят к нежелательному касанию пленки электродов, образованию в электролизере застойных зон газовых «мешков», нарушению равномерного распределения электролита и электрического тока, к механическому повреждению мембраны и повышению напряжения. Для предотвращения образования складок мембрану можно выдержать в воде или в рабочем растворе соответствующей концентрации с тем, чтобы ее размеры соответствовали размерам в рабочем режиме. Однако ожидаемый эффект может быть не достигнут, особенно для двухслойных мембран, выполненных из слоев с различными физико-химическими свойствами.

В качестве критерия качества обработки перфторированных карбоксильных катионообменных мембран растворами солей или щелочей принят относительный прирост массы полимера мембраны по отношению к сухому образцу. Эта величина (%) должна иметь значение больше $0,9 e^{1,7C_e}$ и меньше $1,5 e^{1,7C_e}$ (где C_e – обменная емкость полимера). Если относительный прирост массы будет ниже указанного интервала, при электролизе могут образоваться складки, если выше, – то из-за сильного растяжения мембраны начнет снижаться выход по току [29].

Для исключения образования складок мембрану можно обработать также раствором ацетата калия. Предложено также обрабатывать мембрану водными растворами, спиртами, гликолями, водой таким образом, чтобы ее поверхность, обращенная к аноду, набухла больше, чем обращенная к катоду. При этом набухаемость должна быть большей, чем в рабочих растворах при электролизе. Такая обработка позволяет не только устранить образование складок на мембране, но и при электролизе мембрана будет перемещаться ближе к аноду, что вызовет снижение напряжения до 120 мВ.

Описанная выше обработка растворами имеет ряд недостатков: необходимость обращения с влажными пленками и установки мембраны в электролизер за короткое время, не допуская ее подсыхания.

Для устранения указанных недостатков предложено обрабатывать мембрану водным раствором триэтаноламина или другими замещенными аминами формулы [30]:



где: R, R' и R'' – водород, алкил, арил, алкиларил, арилалкил с разветвленной цепью или с заместителями.

После обработки мембрана может быть высушена и храниться долгое время, и при этом не произойдет ее усадки.

Размеры обработанной мембраны соответствуют размерам мембраны при работе в контакте с растворами электролитов. При работе в электролизере легкодиссоциирующая соль, образующаяся при взаимодействии ионообменных групп с аминами, легко вымывается.

Для уменьшения количества складок и их сглаживания на мембране предложено перед пуском заполнять электролизер нагретым раствором, затем повышать давление то со стороны анолита, то со стороны католита. В процессе электролиза рекомендуется повторить попеременное повышение давления с обоих электродных пространств [31].

Предложено крепить мембрану в электролизере таким образом, чтобы ее можно было снимать и перемещать, затем в электродные камеры вводят разбавленные растворы (NaOH – 0,1 – 3 н. и NaCl – 0,1 – 3 н.), после набухания мембрану закрепляют неподвижно. При изготовлении мембраны ее предлагают вытягивать при повышенной температуре с увеличением площади на единицу массы. В растянутом виде мембрану подвергают обжигу и охлаждению. Обработанная таким образом мембрана и после установки в электролизер остается в натянутом состоянии, что предотвращает образование на ней складок.

Для снижения напряжения на мембране ее в течение длительного времени обрабатывают кипящей водой. Одновременно со снижением электрического сопротивления уменьшается и выход по току. С течением времени этот эффект исчезает. Если после кипячения в воде провести растягивание и сушку мембраны, снижение напряжения сохраняется достаточно длительно, а при работе мембраны исключается образование складок.

Снижение напряжения достигается набуханием мембраны в смеси органического растворителя (метанола, ацетона, этилацетата или диэтилового эфира) и воды. Добавление при процессе обработки дополнительно высокомолекулярного соединения с анионообменной группой приводит к образованию на мембране слоя, препятствующего повышению напряжения. Двухслойную мембрану предложено обрабатывать для снижения напряжения водными растворами LiCl, NaOH или водно-спиртовыми растворами при 80 – 100°C таким образом, чтобы каждая сторона контактировала со своим раствором.

Двухслойную катионообменную мембрану, содержащую в слое, обращенном к аноду, сульфокислотные группы, а в слое, обращенном к катоду, карбоксильные группы, предложено подвергать термообработке при погружении в кислоту. Такая обработка слоя в сульфокислотной форме

увеличивает влагоемкость и тем самым снижает электрическое сопротивление. Слой же с карбоксильными группами в кислотной форме обезвоживается и подвергается усадке, что увеличивает селективность мембраны. При обработке мембраны, полученной химической модификацией сульфокатионитовой пленки с образованием слоя карбоксильных групп толщиной 10 мкм, путем выдерживания ее в течение 15 ч в 1 н. HCl при комнатной температуре с последующей термической обработкой в автоклаве в присутствии водяных паров при 140°C в течение 30ч под давлением 254,8 кПа удалось достичь улучшения электрохимических показателей мембраны [32].

Для повышения выхода по току сульфокатионитовую мембрану обрабатывают чистым метиловым спиртом (выдерживание в спирте в течение 1 ч повысило выход по току с 87 до 93%), а также в присутствии 8-30% $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где Y – H или CH_3 , $n=2,3,4$.

Мембрану из перфторированного сульфокатионитового полимера можно подвергать термообработке при 175 – 225°C, желательно при давлении 0,1 – 0,5 МПа. В этом случае выход по току увеличивается от 59 до 78 % при получении 18% - ного NaOH, что несмотря на повышение падения напряжения на мембране, снижает расход электроэнергии [33]. Обнаружено, что при указанной обработке изменяются показатели материала мембраны. Так, необработанная мембрана характеризуется двумя константами решетки: 5,7 и $34 \cdot 10^{-10}$ м. Первая величина равна расстоянию между боковыми цепями полимера, вторая – между сульфокислотными группами. Для обработанной мембраны константы решетки составляют 5,7; 27 и $140 \cdot 10^{-19}$ м, расстояние между сульфогруппами уменьшилось. Появление дополнительной константы при $140 \cdot 10^{-19}$ м указывает на более регулярную структуру полимера, это подтверждается также увеличением для обработанной мембраны сопротивления разрыве на 25% и снижением на 50% газопроницаемости.

При работе на мембране, обработанной указанным способом (без прессования), одновременно с повышением выхода по току снижается содержание хлората в анолите до 0,3-0,7 %, а консервия соли составляет 85%.

Повышение выхода по току достигается также пропиткой мембраны нелетучими сополимерами и соединениями жирного ряда, обработкой плазмой при тлеющем электрическом разряде в атмосфере азотсодержащего органического вещества.

Вместо многослойных мембран предложено использовать мембраны, состоящие из отдельных слоев, которые при работе могут смещаться относительно друг друга, а при необходимости после разборки электролизера отделяться друг от друга. Последнее весьма выгодно при нанесении электрокаталитических покрытий на мембраны. При выходе из строя одного покрытия его можно заменить, оставив в работе другую часть мембранно-электродного блока. Для реализации указанной системы предварительно набухшие слои мембраны соединяют между собой, удаляют вакуумированием газ и жидкость между ними и пропускают между вальцами. При электролизе желательно отводить попадающие между мембранами газы и жидкости.

Ионообменные мембраны весьма дороги, особенно катионообменные мембраны из перфторированных сополимеров, поэтому интенсивно разрабатываются методы их ремонта, регенерации и утилизации.

Ремонту подвергают мембраны, в которых дефекты обнаружены непосредственно после изготовления, перед или после установки в электролизер. К наиболее типичным дефектам относятся проколы, отверстия, разрывы, отслоения и порезы пленки.

Известен механический способ устранения дефектов в мембране. В мембрану вставляют болт, диаметр которого соответствует размеру отверстия и закрепляют его гайкой, причем изготавливать болты и гайки из политетрафторэтилена или других стойких в условиях электролиза полимерных материалов.

Большинство известных методов ремонта мембран основаны на изменении физико-химических свойств материала мембраны. Дефекты малых размеров (менее 1 мм) заплавляют либо заклеивают.

При изготовлении мембраны из перфторполимера с кислотными ионообменными группами микроотверстия заваривают при температуре 160-250°C, давлении 0,5 – 10,0 МПа в течение от 1 с до 10 мин [34].

При заклеивании микроотверстий их предлагается заполнять полимером, его растворами или суспензиями. При этом следует учитывать, что фторполимеры с эфирными функциональными группами плохо растворяются в обычных органических растворителях и должны быть предпочтительно переведены в солевую форму. При ремонте микроотверстий раствор наносят на место повреждения и дают растворителю испариться. Операцию можно повторять несколько раз.

Для ремонтов относительно крупных дефектов (размером более 1 мм) на поврежденный участок накладывают заплату. Заплату, готовят из того же материала, что и мембрана но могут применяться и пористые гидрофильные пленки (из материала мембраны, обработанного путем коронного разряда, или из фторопласта, обработанного металлическим натрием). В этом случае заплата из пористого материала размещается между двумя листами мембраны, причем и мембраны и заплата переводятся в легкоплавкую форму обработкой третичным амином, четвертичным аммониевым основанием или их солями. При горячем прессовании (температура 240°C, давление 1,5 МПа) расплавленный материал мембраны входит в поры заплаты, что упрочняет соединение.

Если полимер, используемый для ремонта мембран, содержит от 5 до 30 % (масс.) воды, сцепление его с мембраной, подвергаемой ремонту, улучшается по сравнению с тем, когда полимер перед нанесением на мембрану предварительно высушивается.

В качестве среды для введения в мембрану воды перед термообработкой могут применяться помимо собственно воды водные растворы, водно-спиртовые смеси.

При ремонте мембран карбоксильного типа температура поддерживается на уровне 200-250°C, сульфокислотного – около 280°C. Давление прессования 0,5-3,0 МПа.

При нанесении заплат качество соединения улучшается при обработке участка мембраны и заплаты специальными растворами и суспензиями. Процесс горячего прессования при этом осуществляется при пониженных температурах.

Для ремонта мембран предлагается раствор фторполимера с группами COOM (где М – щелочной металл, металл групп Па или Пв, NH₄ или аминогруппа) в высокомолекулярном органическом растворителе, желателен в спирте C₁ – C₄ или в гликоле. Эквивалентная масса групп – COOH должна быть менее 750 для обеспечения высокой растворимости. Раствор можно формировать в пленки или использовать для пропитки пористого асбеста или политетрафторэтиленовой основы.

Жидкий перфторированный ионообменный полимер с группами SO₃M, используемый для ремонта мембран, получают в результате контакта полимера с массой 1025 – 1500 со смесью воды и органического растворителя в течение не менее 30 мин при 180-300°C с последующим отделением жидкой фазы низкой плотности. Смесь содержит 20-90% воды и 10-80% этанола, н- или изопропанола, н- или 2-бутанол-2-этаксиэтанола, диэтиленгликоля, диэтоксифира, диоксана и (или) ацетонитрила.

Для ремонта перфторированных мембран предлагается использовать соединение, содержащее 5-25% (масс.) сополимера соответствующего мембране состава и суспензию, способную частично растворить сополимеры. В качестве суспензии можно применять углеводородное масло, перфтороктановую или перфтордекановую кислоту, перфторбутиламин, перфтортриалкиламин, пентафторфенол, N,N – диэтилацетамид, тетрагидротиофен, 1,1-диоксид или их смеси. Для карбоксильных мембран рекомендуют использовать галогенуглеродное масло, перфтороктановую или перфтордекановую кислоту, N-бутилацетамид и их смеси [35].

При утилизации мембран перфторированный ионообменный материал перерабатывают в волокна, пленки, гранулы или трубки, используемые в качестве кислотных катализаторов в реакциях синтеза органических соединений (оксикалирование гидроксильных соединений алкиленоксидами, сульфирование ароматических соединений, сополимеризация алкиленоксидов с тетрагидрофураном и др.). Этот материал может быть также использован в гигрометрах и газоанализаторах.

2 ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ И ХЛОРА

2.1 Каустическая сода и хлор

Хлор является элементом VII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, имеет атомный номер 17 и атомную массу 35,453. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха и при 0°C и давлении 101,325 кПа (1 ат) имеет плотность 3,214 кг/м³. При нормальных условиях это газ желто-зеленого цвета с резким удушающим запахом. Хлор относится к высокоопасным веществам. Предельно допустимая концентрация (ПДК) хлора в производственных помещениях составляет 1·10⁻⁶ кг/м³ [36].

Газообразный хлор в небольших концентрациях оказывает раздражающее действие на верхние дыхательные пути и слизистые оболочки глаз, при повышенных концентрациях – удушающее действие и при высоких концентрациях или длительном времени воздействия вызывает отек легких и общее отравление организма. При атмосферном давлении и температуре -34,05°C хлор переходит в жидкое состояние, а при температуре -101,6 °C – замерзает. Жидкий хлор – прозрачная жидкость янтарного цвета [37]. Хлор растворим в воде и водных растворах солей. При растворении хлора происходит его гидролиз:



Наряду с реакцией гидролиза могут протекать реакции образования кислорода:





При охлаждении водного раствора хлора либо влажного газообразного хлора до температуры ниже, чем 9,6 °С начинают выпадать желтые кристаллы гидрата хлора $Cl_2 \cdot nH_2O$.

Раствор гидроксида натрия прозрачны или слабоокрашены без запаха, могут содержать помимо основного вещества хлориды и в меньшем количестве сульфаты и карбонаты щелочных металлов. При попадании на кожу и слизистые оболочки глаз вызывают химические ожоги. Предельно допустимая концентрация (ПДК) аэрозолей 100% -го NaOH $0,5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ [38].

Хлор используют в производстве хлорсодержащих полимеров и растворителей, химических средств защиты растений, органических и неорганических дезинфицирующих средств, катализаторов хлорорганического синтеза, полупроводников, синтетических моющих средств, красителей, пластификаторов и многих других продуктов химической промышленности. Он применяется в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания, в горнорудной промышленности – для хлорирования руд, в цветной металлургии – в процессах очистки растворов и выделения из них ценных компонентов, в коммунальном хозяйстве – для обеззараживания воды, в различных отраслях промышленности – для обработки сточных вод.

Растворы гидроксидов щелочных металлов необходимы для получения синтетических волокон, пластических масс, моющих средств, удобрений, целого ряда органических и неорганических продуктов. В целлюлозно – бумажной промышленности используют растворы гидроксида натрия повышенной чистоты. Эти химические продукты находят широкое применение в цветной и черной металлургии, нефтехимии, сельском хозяйстве и других отраслях.

Для получения растворов каустической соды и хлора главным образом используют электролиз водного раствора хлорида натрия, при котором одновременно получают три продукта : раствор каустической соды, газообразный хлор и водород [39].

Существует 3 способа получения каустической соды и хлора:

- ртутный метод;
- диафрагменный метод;
- мембранный метод.

В таблице 8 приведены сравнительные показатели трех методов получения каустической соды и хлора.

Таблица 8 – Сравнительные показатели получения каустической соды и хлора

Показатель на 1 тонну NaOH	Мембранный метод	Ртутный метод	Диафрагменный метод
Выход хлора,	98,5	99	96

%			
Электроэнергия, кВт·ч	2520	3150	3260
Концентрация NaOH, %	32-50	50	12
Чистота хлора, %	99,3	99,2	98
Чистота водорода, %	99,9	99,9	99,9
Массовая доля O ₂ в хлоре, %	0,3	0,1	1-2
Массовая доля Cl в NaOH, %	0,005	0,003	1-1,2

2.2 Мембранный метод получения каустической соды и хлора

К настоящему времени совершенствование технологии мембранного электролиза позволило достичь таких технико-экономических показателей, которые позволяют широко внедрять этот процесс в промышленность.

В основе метода мембранного электролиза лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока.

Основные достоинства мембранного метода – экологическая чистота, экономия энергозатрат, высокое качество получаемых продуктов, удобство эксплуатации производств, малые производственные площади. При мембранном методе, исключаются ртутьсодержащие выбросы в атмосферу, сточные воды и почву, что связано со значительным ущербом окружающей среды. При этом существенно снижаются затраты на природоохранные мероприятия, оздоравливаются условия труда обслуживающего персонала. В мембранном методе не используется асбест, канцерогенные свойства которого обнаружены в последние годы [40].

По сравнению с ртутным методом мембранный метод обеспечивает экономию электрической энергии, главным образом, за счет снижения напряжения на электролизере. По сравнению с диафрагменным – существенно снижаются затраты на выпарку, поскольку этой операции подвергаются более концентрированные растворы каустической соды, практически не содержащие NaCl. Суммарные энергозатраты при мембранном методе на 25-40% ниже, чем при традиционных методах.

В соответствии с рисунком 13 принцип мембранного электролиза можно рассмотреть на примере двухкамерного мембранного электролизера.

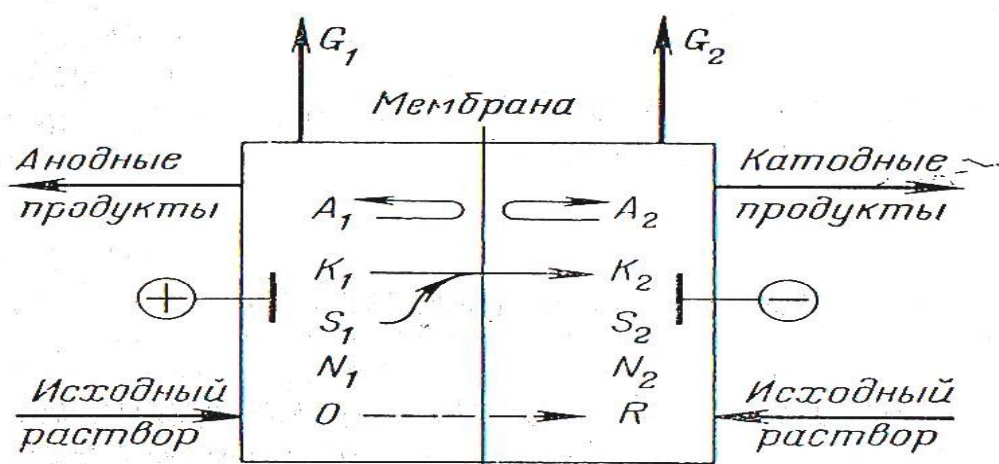


Рисунок 13 - Принципиальная схема мембранного электролиза

Анодное и катодное пространства электролизера разделены ионообменной (катионообменной) мембраной, практически непроницаемой для газов и жидкостей в отсутствие электрического тока. В анодном пространстве имеются анионы (A_1), катионы (K_1), растворитель (S_1), недиссоциирующее соединение (N_1). В катодном пространстве находятся соответствующие компоненты раствора A_2 , K_2 , S_2 , N_2 . Под действием электрического тока катион K_1 перемещается через катионообменную мембрану к катоду, захватывая при этом растворитель S_1 . Катион K_2 может перемещаться в катодную камеру только за счет диффузии, направление электрического поля этому движению препятствует. Анионы A_1 и A_2 , недиссоциированные соединения N_1 и N_2 , растворитель S_2 через мембрану практически не переносятся.

За счет электродных реакций в анодном пространстве электролизера происходит образование продукта окисления O и возможно выделение газа G_1 . В катодном пространстве образуется продукт восстановления R и возможно выделение газа G_2 . Если продукт окисления O в анодной камере является катионом, он также может переноситься через мембрану в катодную камеру.

Качество каустической соды, получаемой по мембранному методу, по рекламным сообщениям фирм, приведено в таблице 9.

Таблица 9 - Качество ртутной и мембранной каустической соды

Со держа ние, % (масс)	ГО СТ 11 078-78 II сорт	«А сах Кемикл»	«А сах Гласс»	« Удэ»	« Де Нора»	« Ай-Си- Ай»	«О кситек»
Na ОН	43	50	50	5 0	5 0	5 0	50
Na 2CO ₃	0,3	0,1 5	0,1 5	0, 3	0, 08	0, 3	0,3
Na	0,0	0,0	0,0	0, 0	0, 0	0, 0	0,0

Cl	3	2	14	02	013	02	15
SO ₄	0,0 2	0,0 2	0,0 2	0, 02	0, 005	0, 02	0,0 2
SiO ₂	0,0 08	0,0 03	0,0 08	0, 008	0, 008	0, 008	0,0 08
Fe ₂ O ₃	0,0 01	0,0 02	0,0 01	0, 001	0, 001	0, 001	0,0 01
Al ₂ O ₃	0,0 03	0,0 01	0,0 03	0, 003	0, 003	0, 003	0,0 03
Ca	0,0 014	0,0 005 (C a+ Mg)	0,0 014	0, 001	0, 001	0, 0014	0,0 01
Ba	0,0 001	0,0 004	0,0 001	0, 0001	0, 0001	0, 0001	0,0 01
Mg	0,0 001	0,0 005 (C a+ Mg)	0,0 001	0, 0001	0, 0001	0, 0001	0,0 001
Mn	0,0 0005		0,0 0005	0, 00001	0, 00001	0, 00001	0,0 0005
Cu	0,0 0004		0,0 0004	0, 00004	0, 00004	0, 00005	0,0 0005
Ni	0,0 0002	0,0 004	0,0 0006	0, 00012	0, 0001	0, 0002	0,0 0005
Pb	0,0 002		0,0 002	0, 0002	0, 0002	0, 0002	0,0 002
NaClO ₃	0,0 05	0,0 04	0,0 05	0, 005	0, 005	0, 005	0,0 05
Hg	0,0 001						
K	0,0 3						

Хлор, получаемый по мембранному методу, в отличие от продукта, получаемого по диафрагменному или ртутному методу, не содержит примесей водорода, что позволяет повысить степень его сжижения.

Производство хлора и каустической соды по мембранному методу характеризуется следующими преимуществами при эксплуатации: более продолжительный срок службы без переборки электролизеров, возможность изменять в широких пределах нагрузку на электролизерах без ухудшения показателей процесса, что дает возможность экономно использовать электроэнергию с учетом пиковых нагрузок в течение суток, отсутствуют операции регулирования межэлектродного расстояния и сбора амальгамного масла, характерные для ртутного метода, отсутствуют операции, связанные с приготовлением асбестовой пульпы, насасыванием смывом диафрагмы, что необходимо при диафрагменном электролизе.

В зависимости от местных условий мембранные производства могут оснащаться как моно-, так и биполярными электролизерами, поэтому легко вписываются в существующие производственные комплексы. Мембранные электролизеры занимают примерно на 50% меньше площади производственных помещений, чем диафрагменные или ртутные той же производительности. Поэтому, как правило, переводы действующих производств на мембранные осуществляются с увеличением мощности примерно в 2 раза.

За счет большой единичной мощности электролизеров мембранные производства отличаются от традиционных пониженными капитальными затратами. Также можно отметить следующие преимущества:

- разделение может выполняться непрерывно;
- энергетические затраты низки;
- мембранные процессы могут легко сочетаться с другими процессами разделения;
- разделение может выполняться в мягких условиях;
- возможность масштабирования;
- свойства мембран значительно различаются и их можно контролировать;
- не требуется каких-либо добавок.

Наряду с указанными достоинствами реализация мембранного метода связана с рядом трудностей, основными из которых являются:

- отложение осадков на мембране (ее загрязнение);
- дороговизна ионообменных мембран;
- необходимость дополнительной очистки;
- необходимость квалифицированной эксплуатации мембран, предотвращающей их разрушение при монтаже и работе электролизера;
- повышенные требования к коррозионной стойкости материалов, аппаратуры и коммуникаций, в частности мембранных электролизеров;
- необходимость принятия специальных мер, обеспечивающих минимальные токи утечки, а также равномерное распределение электрического тока и материальных потоков в многоячеековых электролизерах [41].

В основе метода мембранного электролиза лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока.

Ионообменные мембраны отличаются от традиционно применяемых в электрохимии пористых перегородок тем, что с их помощью обеспечивается преимущественный перенос одноименно заряженных ионов. Через идеальную катионообменную мембрану осуществляется перенос только катионов, через анионообменную – только анионов. В реальных условиях мембраны переносят ионы обоих зарядов, поскольку не обладают идеальной селективностью.

За относительно короткий срок совершенствование мембран, технологии электролиза и конструкции электролизеров позволили говорить о переходе мембранной технологии на качественно новый технический уровень. Так, за это время расход электроэнергии снизился с 3400 до 2400 кВт·ч/т NaOH, а концентрация получаемого каустика повысилась с 8 до 50%.

2.3 Техничко-экономические аспекты мембранного метода электролиза

Сопоставление себестоимости каустической соды, производимой различными методами. Составляющие себестоимости выражены в относительных единицах, за 100% принята себестоимость каустической соды, получаемой ртутным методом (таблица 10).

Таблица 10 - Относительная стоимость каустической соды

Составляю щая	Метод производства		
	Ртутный	диафрагмен ный	мембранный
Материалы	13	13	20
Энергия	28	30	22
Зарплата	14	14	14
Оборудова ние	15	20	11
Капитальн ые затраты	30	30	24
Итого:	100	107	91

Из приведенных данных следует, что по стоимости применяемых материалов мембранный метод уступает традиционным методам получения хлора и каустической соды. Это связано с применением дорогостоящих ионообменных мембран, а также ионообменныз смол для тонкой очистки рассола.

Доля стоимости мембран может быть снижена за счет повышения плотности тока и увеличения срока службы мембран, однако при этом следует учитывать увеличение затрат электроэнергии.

На рисунке 14 приведена типичная зависимость расхода энергии от продолжительности работы мембраны, учитывающая повышение расхода электроэнергии во времени вследствие ухудшения эксплуатационных свойств мембран.

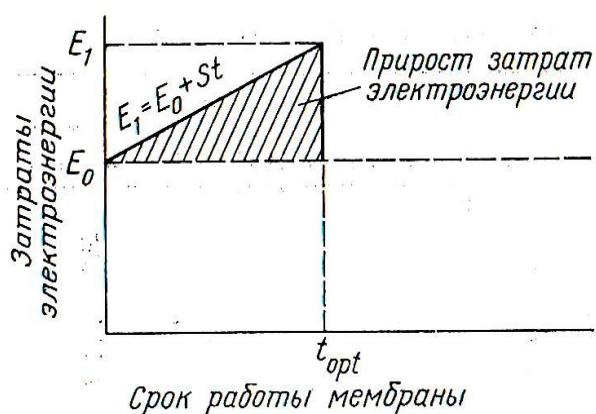


Рисунок 14 – Определение оптимального срока службы мембраны

При условии достижения минимальной себестоимости продукции можно определить оптимальный срок работы мембраны. Среднегодовая стоимость может быть определена из выражения:

$$C = \frac{0,5 S t^2 M P + R}{t} \quad (22)$$

где S – возрастание расхода энергии, кВт·ч/год;

t – время работы мембраны, год;

M – объем производства, тыс.т NaOH в год;

P – стоимость 1 кВт·ч энергии;

R – стоимость амортизации электролизера и мембраны.

Взяв производную от S по t приравняв ее к нулю, получим следующее выражение для определения оптимального срока эксплуатации мембраны

$$t = \sqrt{2R/MS P} \quad (23)$$

Для применяемых в настоящее время мембран срок службы составляет около 2 лет.

Мембранный метод характеризуется также более низкими по сравнению с другими методами капитальными затратами и невысокой долей стоимости оборудования в себестоимости продукции. Дополнительно снижение капитальных затрат достигается при переводе действующих производств хлора и каустической соды на мембранный метод с использованием существующих производственных площадей. При этом может быть использована и большая часть существующего оборудования на стадиях переработки хлора и водорода и очистки рассола. Диафрагменные и ртутные электролизеры могут быть преобразованы в мембранные при минимальных затратах [43].

3 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ И ХЛОРА

3.1 Производство каустической соды и хлора в АО «Каустик»

Акционерное общество «Каустик» – это современное химическое производство, соответствующее высочайшим казахстанским и международным стандартам качества. Проектная мощность – 30 тыс. тонн каустической соды, 6,6 тыс. тонн гипохлорита натрия, 26,4 тыс. тонн хлора и 45 тыс. тонн соляной кислоты в год.

АО «Каустик» единственный отечественный производитель хлор-щелочной продукции, работающий на территории Республики Казахстан.

В производственном процессе используется самая современная из применяемых в мире технологий – мембранный электролиз. Данная технология обеспечивает не только оптимальные производственные показатели, но и гарантирует экологическую чистоту процесса. Отсутствие взаимодействия при основном технологическом процессе с окружающей средой позволяет достичь максимальной экологической эффективности производства.

Технологическая схема производства каустической соды и хлора мембранным методом включает стадии:

- промывка соли, насыщения и обработка рассола;
- осветление рассола и обработка шлама;
- фильтрация рассола;
- очистка и подача рассола (вторичная очистка рассола, система подачи рассола);
- электролиз;
- система каустической соды,
- дехлорирование рассола и разложения хлората;
- обработка хлора;
- обработка водорода;
- система энергетических средств [44].

В соответствии с рисунком 15 принципиальная технологическая схема данного метода промышленной установки, в котором в качестве сырья используются твердая соль.

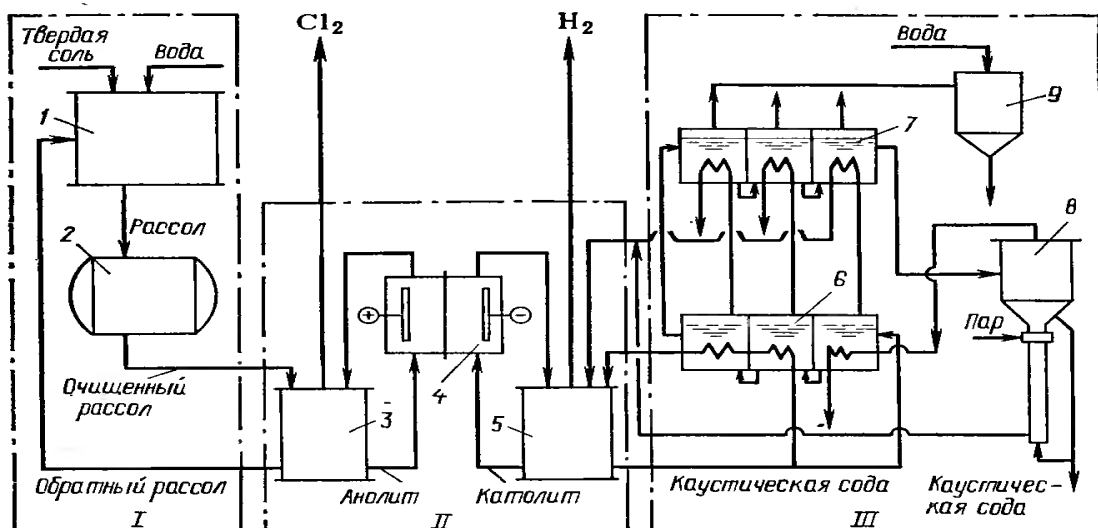


Рисунок 15 - Технологическая схема получения хлора, щелочи и водорода электролизом с ионообменной мембраной:

1 – отделение приготовления и очистки рассола; II – отделение электролиза; III – отделение выпарки; 1 – бак для растворения соли и очистки рассола; 2 - аппарат для ионообменной очистки рассола; 3 – сборник анолита; 4 – электролизер; 5 – сборник католита; 6 – подогреватель щелочи; 7 – выпарные аппараты; 8 – дополнительный выпарной аппарат; 9 – барометрический конденсатор.

3.1.1 Промывка соли, насыщение и обработка рассола

Сырая соль загружается с помощью погрузчика в бункер для соли. Из бункера сырая соль выгружается вибропитателем на ленточный конвейер и подается на решетку сортировочной машины для отделения крупных частиц. Просеянная соль конвейером подается для измельчения на мельницу.

Внутри мельницы кристаллы соли преимущественно разрушаются вдоль плоскостей, ослабленных присутствием примесей, что в ходе дальнейшей промывки рассолом облегчает удаление этих примесей. Конструкция мельницы позволяет контролировать степень измельчения с высоким выходом кристаллов соли желаемого размера.

Из мельницы соль подается в моечную машину, где мелкие включения примесей, такие как гипс, отделяются от соли с помощью подаваемого противотоком снизу вверх рассола.

Подача рассола контролируется в соответствии с качеством сырой соли. Кристаллы соли опускаются вниз, омываясь рассолом, циркулирующим в моечной машине. При этом растворимые примеси с поверхности кристаллов соли переходят в рассол.

Из первой моечной машины суспензия соли передается во вторую моечную машину, где примеси отделяются из соли с помощью декантации. Примеси,

содержащиеся в суспензии соли, удаляются из нее противотоком чистого рассола. Очищенная соль концентрируется в верхней части моечной машины.

Рассол с примесями осветляется в классификаторе, в который подается флокулянт.

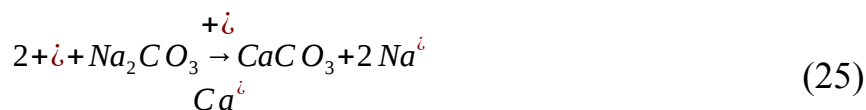
Очищенная соль и рассол разделяются в центрифуге. Очищенная соль подается ленточным конвейером на склад промытой соли.

Рассол при промывке соли циркулирует в противотоке с движением соли. Из приемка-отстойника осветленный рассол перекачивается в моечную машину, где он извлекает примеси из соли. Из моечной машины рассол поступает в классификатор суспензии соли, где он вымывает из соли мелкие частицы примесей. Суспензия шлама от промывки соли, как отход отгружается насосом в автоцистерны.

Соль со склада промытой соли подается погрузчиком в приемок-сатуратор рассола, куда для растворения соли подается дехлорированный обедненный рассол и вода. Насыщенный сырой рассол из приемка-сатуратора переливается в буферный приемок сырого рассола и затем в приемный приемок, откуда он выкачивается насосом сырого рассола.

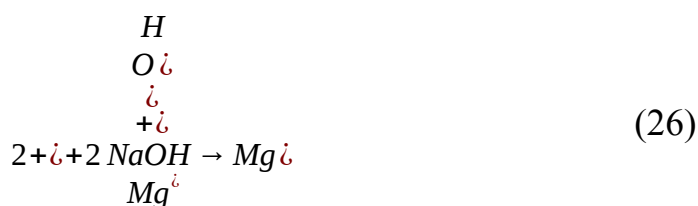
Насыщенный рассол, с содержанием NaCl 300-315 г/л, поступает в реактор вывода сульфатов из рассола, где рассол смешивается с растворами BaCl₂/Na₂CO₃ для удаления ионов сульфата и кальция из рассола в виде образующихся соединений BaSO₄ и CaCO₃, которые высаждаются из рассола.

Химизм реакций образования соединений BaSO₄ и CaCO₃:



Из этого реактора рассол перетекает во второй реактор рассола, где к рассолу добавляется раствор NaOH. При этом из рассола удаляются ионы магния, высаждающиеся в виде комплекса гидроксида магния, который выпадает в осадок.

Химизм реакции образования гидроксида магния:



Прошедший предварительную химическую очистку рассол поступает в осветлитель.

Приготовление растворов BaCl_2 и Na_2CO_3 в технологической воде ведется в периодическом режиме. Вода и кристаллы BaCl_2 и Na_2CO_3 загружаются в емкость хлорида бария и в емкость карбоната натрия, оборудованные мешалками. Емкость хлорида бария оборудована загрузочным боксом для предотвращения контакта персонала с BaCl_2 .

3.1.2 Осветление рассола и обработка шлама

Сырой рассол поступает самотеком из второго реактора рассола в осветлитель рассола. При этом в рассол добавляется флокулянт, подаваемый насосом флокулянта из емкости растворения флокулянта. Приготовление раствора флокулянта ведется в периодическом режиме, попеременно в одной из двух емкостей. Флокулянт обеспечивает осаждение твердых веществ и гелей в осветлителе. Осветленный рассол поступает в резервуар для подачи рассола на фильтрацию и затем перекачивается в систему фильтрации.

Шлам, выпадающий на дно осветлителя, перекачивается диафрагменным насосом шлама в емкость шлама, в которой собирается также шлам из реакторов рассола. В емкости твердые вещества поддерживаются во взвешенном состоянии мешалкой.

Затем шлам подается на фильтр пресс питательным насосом шлама. Это насос диафрагменно-поршневого типа способный развивать давление 15 бар.

Во время фильтрации регенерированный рассол собирается в емкость фильтрата и затем насосом фильтрата с регулируемой производительностью возвращается в реакторы рассола.

Когда давление фильтрации достигает максимума, цикл фильтрации завершается и шлам (с содержанием воды от 40 до 60%) выгружается ленточным конвейером в контейнер, расположенный под фильтр прессом.

На установке фильтрации также предусматривается система периодической кислотной мойки (включающая сосуд с кислотой и систему дозирования с эжектором в который подается деминерализованная вода) для промывки фильтровальной ткани во избежание ее забивки.

Установка фильтрации имеет собственный программируемый контроллер предназначенный для автоматизации работы установки и облегчающий работу оператора во время операций закрывания, открывания фильтра и мойки.

3.1.3 Фильтрация рассола

Осветленный рассол перекачивается насосом осветленного рассола в двухстадийную систему фильтрации.

Первая стадия фильтрации осуществляется на 3 антрацитовых фильтрах, установленных параллельно. Каждый способен обрабатывать 50% от

необходимого производству полного потока рассола. Периодически один из трех фильтров исключается из работы, и промывается фильтрованным рассолом, подаваемым насосом обратной промывки. Загрязненный рассол после промывки антрацитовых фильтров собирается в емкости обратного рассола, оборудованной мешалкой, из которой возвращается насосом в секцию предварительной очистки рассола.

Вторая стадия фильтрации осуществляется на 2 фильтрах рассола патронного типа. Фильтры обычно работают параллельно. Оба фильтра рассчитаны на работу со 100 % от необходимого производству полного потока рассола. Во время операции очистки одного фильтра, весь рассол направляется в другой фильтр.

Перед пуском в работу, в фильтре рассола должен быть намыт слой фильтрующего материала. Суспензия для нанесения слоя фильтрующего материала приготавливается в емкости намывного материала, где фильтрующий материал тщательно диспергируется мешалкой в фильтрованном рассоле, после чего подается в фильтры насосом фильтрующего материала.

К рассолу, поступающему в фильтры, добавляется вспомогательный фильтрующий материал, в виде суспензии, подготовленной в емкости вспомогательного фильтрующего материала. В этой емкости вспомогательный фильтрующий материал тщательно диспергируется в обессоленной воде мешалкой. Затем он насосом дозирования вспомогательного фильтрующего материала направляется в фильтры.

В качестве фильтрующего материала намывного слоя фильтрации и вспомогательного фильтрующего материала используется α -целлюлоза в различной концентрациях. Концентрации суспензий материала намывного слоя фильтрации и вспомогательного фильтрующего материала различны (3-4 % для намывного слоя и 1-2 % для вспомогательного фильтрующего материала).

Применение целлюлозы имеет двойной эффект: она отлично подходит в качестве фильтрующей среды, более эффективной, чем материал патронных фильтроэлементов. Кроме того, она делает корку шлама более рыхлой, что облегчает сброс отфильтрованного шлама и обеспечивает проведение процесса фильтрации при более низком перепаде давления.

Когда рабочее давление на фильтре достигает максимального значения, фильтр должен быть очищен. Очистка осуществляется в автоматическом режиме подачей сжатого воздуха из ресивера. После сброса шлама с фильтроэлементов он высушивается воздухом с достижением общего содержания сухих веществ 50-60%, и затем он выгружается из фильтра в качестве отхода в передвижной контейнер, установленный под фильтром.

3.1.4 Очистка и подача рассола (вторичная очистка рассола, система подачи рассола)

Фильтрованный рассол из фильтров собирается в емкости фильтрованного рассола; затем он насосами подается на очистку в ионообменные колонны через

подогреватель фильтрованного рассола, где подогревается паром до температуры около 65°C.

Чтобы гарантировать стабильную работу мембранных ячеек электролизеров и долгий срок службы мембран, в ячейки должен подаваться очень чистый рассол. Содержание ионов кальция и магния в рассоле не должно превышать определенного уровня, так как осаждение этих ионов на мембране влияет на ее работоспособность и ведет к возрастанию энергопотребления.

Две ионообменные колонны, использующиеся для вторичной очистки рассола, соединены последовательно друг за другом с расположением по принципу «ведущая/последующая». Каждая колонна рассчитана на очистку всего потока рассола. Вторая колонна фактически является резервной и работает на полную нагрузку, когда другая колонна регенерируется. После регенерации происходит переключение потока рассола и регенерированная колонна становится «ведущей» (первой по ходу потока рассола), а работавшая колонна становится «последующей» (второй по ходу потока рассола).

Ионообменные колонны заполнены катионообменной смолой, имеющей функциональные иминодиацетатные группы типа $R-CH_2-N-(CH_2COO^-Na^+)_2$, способные извлекать ионы металлов (Me^+) с образованием гелевых комплексов и одновременным высвобождением ионов Na^+ . Регенерация смолы выполняется через регулярные промежутки времени, автоматической системой контролируемой PCY (DCS) производства. Смола регенерируется разбавленной соляной кислотой (7% HCl) при этом происходит замещение ионов Me^+ на ионы H^+ . После этого смола обрабатывается разбавленным раствором щелочи (5% NaOH) для перевода смолы из водородной формы ($R...H^+$) в натриевую ($R...Na^+$). Подаваемые на регенерацию 35% HCl и 32% NaOH разбавляются автоматически регулируемым потоком деминерализованной воды и проходят через смеситель кислоты и воды или смеситель щелочи и воды для обеспечения полного смешения жидкостей.

Стоки от регенерации собираются в емкость стоков, откуда они насосом возвращаются в процесс в секцию насыщения рассола.

Анализ содержания катионов Mg^{2+}/Ca^{2+} должен выполняться на регулярной основе, что позволяет обслуживающему персоналу своевременно выполнить необходимые действия по предотвращению повреждения мембран электролизера. Если концентрация Mg^{2+}/Ca^{2+} превышает определенную величину (20 ppb), то это указывает на то, что «ведущая» в данный момент ионообменная колонна должна быть подвергнута регенерации. После ионообменных колонн рассол поступает на электролиз.

Система подачи рассола. Очищенный рассол из секции вторичной очистки поступает в электролизер через теплообменник рассола.

Теплообменник рассола обеспечивает необходимую для электролиза температуру рассола: это означает, что в нормальном режиме работы и при пуске электролизера, он работает как подогреватель, а во время операций по отключению электролизера, он работает как холодильник.

3.1.5 Электролиз

Электролизер состоит из 180 отдельных элементов - «ячеек», последовательно соединенных электрически, в каждый элемент подается чистый рассол и водный раствор едкого натра. "Отдельный элемент" включает анодное и катодное пространства электродов, мембрану, фланцы и систему уплотнения. Анод сделан из титана, а катод - из никеля.

Подача на электролизер электрического тока осуществляется через трансформатор и тиристорный выпрямитель, которые обеспечивают преобразование переменного тока напряжением 35 кВ в постоянный ток напряжением 660 В.

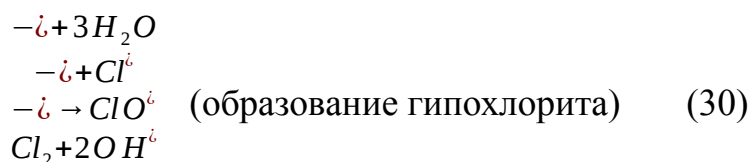
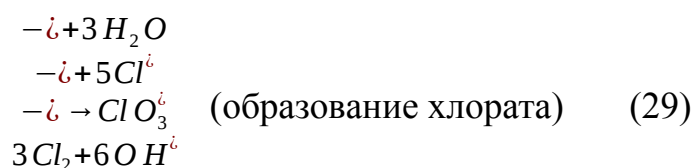
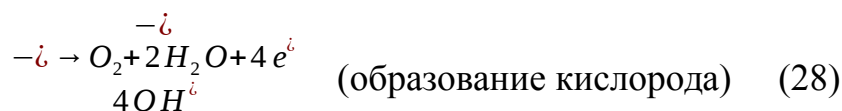
Для охлаждения трансформатора и выпрямителя используется обратная охлаждающая вода, которая собирается в емкость обратной воды, из которой вода возвращается насосом в систему обратной воды.

Чистый рассол поступает в анодное пространство, где на аноде образуется хлор.

Основная электрохимическая реакция происходящая на аноде:



Также внутри анодного пространства имеют место ряд побочных реакций по которым в небольших количествах образуются следующие продукты:



Рассол, покидающий ячейку (анолит), содержит в среднем 220 г/л NaCl. В соответствии с рисунком 16 анодное и катодное пространства разделяются мембраной, которая позволяет диффундировать в катодное пространство только ионам Na^{+} и определенному количеству воды.

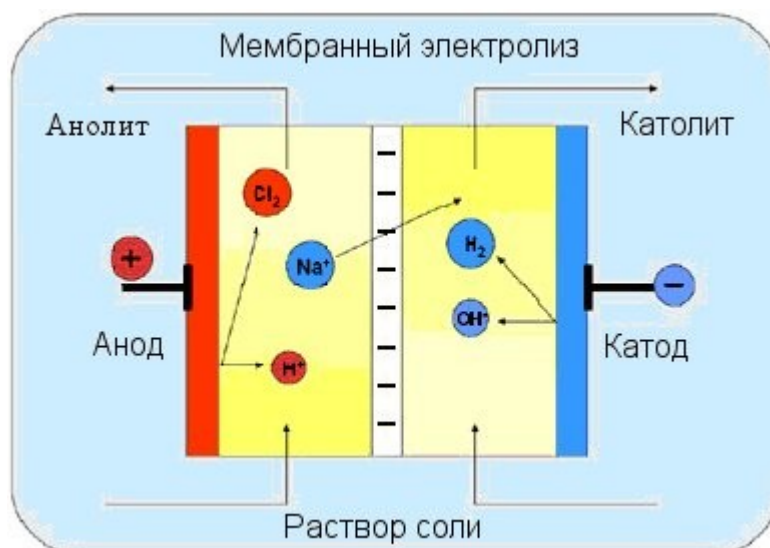


Рисунок 16 - Процесс мембранного электролиза

Двухфазная смесь хлора и анолита поступает через переливную трубу в коллектор анолита, где основная часть газообразного хлора отделяется от анолита.

Анолит поступает в емкость анолита, а оттуда перекачивается в секцию дехлорирования.

Горячий насыщенный водой газообразный хлор поступает секцию обработки хлора.

Водород и ионы OH^- образуются на катодах при разложении H_2O .

Основная электрохимическая реакция происходящая на катоде:



Едкий натр образуется в катодном пространстве в результате миграции ионов натрия через мембрану из анодного пространства в катодное:



Для этой электрохимической реакции и разбавления циркулирующего потока католита необходимо добавление воды в контур циркуляции католита. Вода в контур поступает частично за счет вышеупомянутого явления переноса H_2O через мембрану из анодного пространства, а также за счет подачи в контур циркуляции католита обессоленной воды.

Двухфазная смесь раствора едкого натра (католита) и водорода поступает из катодного пространства через переливную трубу в коллектор католита, где водород отделяется от католита.

Поддержание постоянного перепада давлений между катодным и анодным пространством важно для правильного режима работы ячеек. Давление водорода всегда поддерживается приблизительно на 20 мбар выше, чем давление хлора. Этим обеспечивается, то что мембрана только соприкасается с анодом. Три датчика давления хлора, снабженные сигнализацией и блокировками, установлены на хлорном коллекторе, они активизируются при логической схеме сработало “2 из 3”. Это гарантирует надежное обеспечение безопасных условий проведения процесса.

При увеличении давления хлора в ячейках даже немного выше рабочего значения 200 мбар, хлор начинает автоматически сбрасываться в систему газовых выбросов (секция аварийного поглощения хлора), в которой хлор абсорбируется разбавленным раствором едкого натра с образованием гипохлорита.

При дальнейшем повышении давления процесс электролиза оставляется посредством автоматического отключения электрического тока. Хлор сбрасывается в систему аварийной абсорбции хлора. Для быстрого и полного удаления хлора, содержащегося в ячейках и трубопроводах используется продувка их азотом.

3.1.6 Система каустической соды

Полученный в электролизере 32% раствор NaOH, так называемый католит, поступает в емкость католита, из которой основная часть потока католита возвращается насосом католита на электролиз, а часть потока перекачивается дальше в секцию обработки каустической соды.

Католит возвращается на электролиз через теплообменник католита. При нормальном режиме работы и при остановке электролизера этот теплообменник регулирует температуру католита, работая как холодильник. При работе электролизера в неустановившемся режиме при пуске теплообменник работает как подогреватель.

Отводимый как продукт электролиза 32% раствор NaOH подается насосом католита или в емкость хранения 32% NaOH, проходя через холодильник 32% раствора NaOH, или на установку концентрирования и чешуирования каустической соды.

Раствор 32% NaOH, хранящийся в емкостях, может перекачиваться в систему концентрирования каустической соды, а также в секцию аварийного поглощения хлора, обеспечивая ее свежим каустиком для абсорбции хлора.

Система концентрирования каустической соды включает двухступенчатую выпарку с двумя концентраторами (выпарными аппаратами), обеспечивающую коцентрирование раствора щелочи с 32 до 50 %, и заключительную ступень выпарки с одним концентратором, обеспечивающую получение расплава едкого

натра из 50 % раствора щелочи. Все концентраторы этой системы являются выпарными аппаратами с падающей плёнкой жидкости в верхней части которых установлены теплообменники (рибойлеры).

Выпарной аппарат с падающей плёнкой жидкости – аппарат в котором щелочной раствор концентрируется при вихревом движении в трубках рибойлера с высокой скоростью, гарантирующей турбулентный поток у поверхности теплообмена, чем достигается высокая интенсивность теплопередачи.

Распределение щелочного раствора в трубках рибойлера имеет важное значение и обеспечивается установкой на входе в каждую трубку наконечников-распределителей, рассчитанных на компенсацию эффекта "волн" в жидкости и изменений расхода питающего потока.

Выбор сочетания двухступенчатой выпарки для получения 50 % раствора щелочи и заключительной одноступенчатой для получения расплава щелочи типичен, это наилучший компромисс между экономией пара, капиталовложениями и проблемами, возникающими из-за большого роста температуры кипения концентрированного каустика.

Для извлечения тепла от конденсата и концентрированного раствора каустика и охлаждения продукта до безопасной температуры предусмотрены подогреватели питающего раствора. Питающий установку концентрирования раствор щелочи может поступать как католит из электролизера, или как каустик из емкостей хранения.

Для снижения температуры кипения раствора щелочи процесс концентрирования проводится под вакуумом, создаваемым вакуум-насосом, входящим в состав оборудования установки концентрирования.

Технологический конденсат установки концентрирования (вода, выпариваемая при концентрировании раствора щелочи) утилизируется внутри производства. Этот конденсат собирается и перекачивается в секцию обработки рассола, где используется для получения насыщенного рассола.

Контур щелочного раствора. Католит с регулируемым расходом подается непосредственно в верхнюю трубную решетку рибойлера концентратора второй ступени. Испарение воды происходит за счет тепла пара, поступающего с верха концентратора первой ступени и заключительного концентратора.

В верхней части концентратора второй ступени пары отделяются от раствора щелочи; раствор при этом концентрируется. Щелочной раствор откачивается из концентратора насосом и подается в подогреватель для рекуперации тепла концентрированного щелочного раствора, после чего поступает в верхнюю трубную решетку рибойлера концентратора первой ступени выпарки. Испарение избыточной воды происходит под воздействием теплоты пара и раствор щелочи достигает требуемой концентрации 50%_{вес.} Горячий щелочной раствор перекачивается насосами через подогреватель, где теплота передается потоку питающего низкоконтрированного раствора.

Получаемый на установке концентрирования 50% раствор каустика, поступает в емкости хранения 50% NaOH, через конечный холодильник, чтобы получить требуемую температуру 45-50°C.

Часть 50%-го раствора NaOH посылается насосом непосредственно из концентратора первой ступени на стадию заключительной концентрации, которая рассчитана на мощность 30 тонн твердого NaOH в день.

Раствор 50% NaOH, приходящий с установки концентрации каустической соды и хранящийся в емкостях хранения 50% NaOH, затем перекачивается насосом 50% NaOH на точку налива щелочи в ж/д цистерны.

Стадия заключительного концентрирования. На стадии заключительной концентрации сконцентрированный до 50%_{вес} щелочной раствор поступает в рибойлер заключительного концентратора, где он нагревается расплавленным солевым теплоносителем, поступающим из подогревателя теплоносителя. В концентрате перегретый концентрированный щелочной мгновенно вскипает, выделяя избыточный пар, после чего полученный расплав каустика самотеком поступает на узел получения твердого чешуированного каустика. Пары выходящие из заключительного концентратора посылаются в рибойлер концентратора второй ступени.

Для улучшения качества чешуированного каустика в 50 % раствор каустика, поступающий на стадию заключительного концентрирования, насосом подается небольшое количество раствора сахара.

Узел чешуирования каустика. При получении чешуированного твердого каустика расплав каустика поступает в агрегат чешуирования на внешнюю поверхность вращающегося барабана, охлаждаемого изнутри водой, и стекает в поддон, расположенный под барабаном. Избыток расплава стекает по переливу в дренажную емкость, где разбавляется водой и насосом возвращается на концентрирование. Поверхность барабана агрегата чешуирования имеет спиральные желоба с шагом 20 мм, обеспечивающие фрагментацию застывающего на ней расплава каустика. Барабан вращается с регулируемой скоростью, при этом расплав, захватываемый барабаном из поддона, застывает и снимается с барабана скребками, установленными на раме устройства, в виде чешуек, которые сбрасываются в бункер под агрегатом.

Узел расфасовки чешуированного каустика. Из бункера чешуированный твердый каустик ковейером подается на узел упаковки, где он автоматически расфасовывается в полиэтиленовые мешки весом 25 кг. Мешки формируются непосредственно при расфасовке из рулонированной полиэтиленовой пленки.

Затем мешки с чешуированным каустиком подаются роликовым конвейером на узел ручного пакетирования для формирования транспортных пакетов.

Контур пара и чистого конденсата. Для получения 50% раствор каустика на установке концентрирования используется пар среднего давления поступающий из паровых сетей предприятия. Пар подается в межтрубное пространство рибойлера концентратора первой, где он конденсируется с отдачей теплоты щелочному раствору, текущему в трубах. Конденсат этого пара проходит

подогреватель и возвращается с установки в конденсатные сети предприятия для последующей утилизации.

Контур технологического пара и технологического конденсата. Пары, образующиеся в заключительном концентраторе, охлаждаются технологическим конденсатом и поступают в межтрубное пространство ребойлера концентратора второй ступени. Пары, образующиеся в концентраторе первой ступени, охлаждаются технологическим конденсатом и поступают в межтрубное пространство ребойлера концентратора второй ступени. Там они конденсируются и конденсат поступает в конденсатор.

Пары поступают в поверхностный конденсатор. Где вода в виде конденсата отделяется от неконденсирующихся газов (воздух из раствора, воздух подсасываемый вакуумом и т.д.) Конденсат собирается и затем перекачивается насосом на стадию насыщения рассола.

Вакуумная система. Концентратор второй ступени выпарки работает по вакуумом для уменьшения температуры кипения раствора каустика. Неконденсирующиеся газы (воздух) отделяются от водяного пара в конденсаторе. Эти газы отсасываются из конденсатора жидкостно-кольцевым вакуум-насосом и выбрасываются в атмосферу.

Узел солевого теплоносителя. Для получения расплава каустика на установке концентрирования используется расплав солевого высокотемпературного теплоносителя (смесь 53% KNO_3 , 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3), поступающий из узла солевого теплоносителя, входящего в состав оборудования установки концентрирования.

Оборудование узла солевого теплоносителя включает в себя емкость солевого расплава, насос циркуляции солевого высокотемпературного теплоносителя и подогреватель циркулирующего солевого теплоносителя. Емкость солевого расплава и трубопроводы расплава оборудованы системой обогрева для плавления солевого теплоносителя при пуске оборудования в работу и предотвращения его застывания.

Подогреватель солевого теплоносителя состоит из трех секций. Горелка установлена в верхней части радиантной секции, из которой топочные газы поступают в конвекционную секцию и далее в следующую секцию, где они подогревают воздух подвданный к горелке.

Мазут, используемый в подогревателе солевого теплоносителя в качестве топлива, поступает в производство в ж/д цистернах, выгружается в предусматриваемые емкости хранения топлива, откуда насосом подается в горелку подогревателя солевого теплоносителя.

Подача и сжигание топлива контролируется с местного щита подогревателя солевого теплоносителя.

Установка выделения. Расплав NaOH самотеком подается в установку выделения, где продукт затвердевает на наружной поверхности барабана, который внутри охлаждается водой. Это оборудование состоит из каркаса из углеродистой стали и вращающегося никелевого барабана, который закрыт в верхней секции крышкой с смотровым окном. Барабан установки - никелевый

цилиндр с винтовой канавкой с шагом 20 мм. Винтовая канавка осуществляет разделение пленки. Охлаждающая вода через трубу с распылителями орошает внутреннюю поверхность барабана на протяжении всей его длины. Барабан, расположенный на двух опорах, приводится во вращательное движение зубчатой передачей от электродвигателя с регулятором скорости, расположенного с краю установки выделения. Передаточное число регулятора скорости может регулироваться соответствующим маховиком. Поддон, содержащий жидкий продукт после выделения, располагается в нижней части под барабаном. Поддон оснащен переливом избытка NaOH в приямок с разбавлением водой. Разбавленный NaOH возвращается в систему подачи. При вращении барабана жидкость собирается в поддон, а продукт при охлаждении принимает форму чешек. Чешуйки счищаются с барабана скребками, закрепленными на каркасе. Система регулирует зазор между барабаном и скребками.

Скребки распределены по всей длине барабана. Под скребками находится бункер из нержавеющей стали, от туда продукт транспортируется конвейером на упаковочную установку.

Упаковочная установка. Продукт взвешивается автоматически и отправляется на установку фасовки в мешки.

Мешки формируются автоматически из полиэтиленового рулона расположенного сзади упаковочной машины. Наполняются автоматически и выгружаются на машину спайки швов, и затем доставляются роликовым конвейером в отделение ручной палетизации.

Нагреватель расплавленной соли. Установка состоит из следующих элементов:

- 1) Резервуар расплавленной соли, который необходим для сбора солевой смеси (53% KNO_3 , 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3). Расплавленные соли циркулируют через радиационную зону подогревателя, поглощая тепло, которое будет передаваться на секцию концентрирования. Расплавленные соли затем возвращаются в резервуар хранения, чтобы потом повторно идти на нагреватель. В случае отключения нагревателя или производства все расплавленные соли автоматически спускаются в резервуар хранения через байпасный клапан. При запуске система трубопроводов расплавленных солей и резервуар хранения будут подогреваться системой нагревания, чтобы обеспечить расплавление солей перед циркуляцией и избежать затвердевания.
- 2) Нагреватель расплавленных солей: Нагреватель - компактная система из жаропрочных и тугоплавких металлов. Установка состоит из трех основных секций. Горелка подсоединена к верху радиационной зоны и предварительно подогретый воздух для горения, подается тангенциально к ней. В радиационной зоне трубы расплавленных солей не соприкасаются непосредственно пламенем, но они нагреваются радиационной теплоотдачей. Горячие дымовые газы затем вводят в следующую секцию, где конвективной теплопередачей они отдают большую часть своего тепла расплавленным солям. В следующей секции, дымовые газы направляются противотоком поступающему воздуху для горения,

который, следовательно, подогревается до подачи на горелку. Как следствие, температура дымовых газов выпускаемых в атмосферу довольно низкая, что говорит об очень высоком термическом КПД установки.

Горелка работает на дизельном топливе, подача которого к ней контролируется.

3.1.7 Дехлорирование рассола и разложение хлората

Анолит (обедненный рассол), поступающий из ячеек электролизера в емкость анолита, насыщен газообразным хлором. Этот остаточный хлор, растворенный в анолите, извлекают, в основном, в секции дехлорирования.

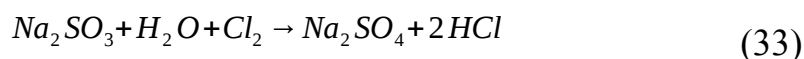
Дехлорирование анолита осуществляют в две технологических стадии. Первая стадия - десорбция Cl_2 под вакуумом. На второй стадии оставшийся в растворе свободный хлор связывают химически.

Перед поступлением в емкость анолита, анолит подкисляют в емкости смешения рассола, смешивая с подкисленным рассолом из реактора хлората.

Из емкости анолита анолит подают насосом в колонну дехлорирования рассола, где основное количество хлора десорбируется под вакуумом, создаваемым вакуумной установкой. Воду из десорбированного хлора удаляют в холодильнике влажного хлора.

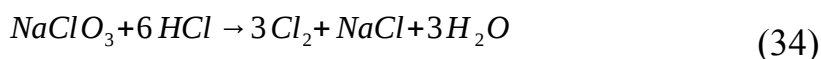
Перед последующим химическим дехлорированием рассол (анолит) подщелачивают.

Химизм реакции дехлорирования:



Раствор сульфита натрия, приготавливаемый в емкости сульфита натрия, подают насосом сульфита натрия во всасывающую линию насоса дехлорированного рассола.

В результате побочных электрохимических реакций в ячейках электролизера образуются хлораты. В связи с этим, для предотвращения накопления $NaClO_3$ в циркулирующем рассоле необходим узел разложения хлоратов. Разложение хлоратов осуществляется с помощью соляной кислоты с образованием свободного хлора. Химизм реакции разложения хлоратов:



Для разложения хлората часть потока анолита подается в емкость смешивания анолита и HCl , из которой он самотеком перетекает в реактор хлората. Хлорат разлагают соляной кислотой при повышенной температуре, обеспечиваемой подачей в реактор пара. Кислый обедненный рассол после разложения хлоратов используют для подкисления анолита.

Дехлорированный обедненный рассол подается в секцию насыщения рассола, выделившийся хлор поступает в коллектор хлора.

3.1.8 Обработка хлора

Горячий, насыщенный водой газообразный хлор, выходящий из ячеек электролизера с температурой 88 °С, перед сушкой, компримированием и сжижением предварительно охлаждают и фильтруют. Хлор охлаждают в холодильнике хлора I оборотной водой до 40 °С и затем в холодильнике хлора II захлажденной водой до 15 °С. Конденсат, образующийся в теплообменниках, направляется в систему анолита. Давление хлора в ячейках электролизера контролируется автоматически. Если давление в ячейках чрезмерно возрастает, хлор сбрасывается на установку дехлорирования газовых выбросов (аварийного поглощения хлора).

Затем охлажденный хлор проходит через фильтр влажного хлора, отделяющий водяные капли и аэрозоль NaCl. После фильтра влажный хлор поступает в колонну осушки хлора, в которой с помощью серной кислоты, хлор сушат до остаточного содержания нескольких десятков ppm. Колонна осушки состоит из насадочной секции, туннельных тарелок и каплеотбойника в верхней части колонны.

Кислота, циркулирует через насадочную секцию с помощью насоса циркуляции разбавленной H_2SO_4 . Выделяющуюся в процессе сушки теплоту разбавления кислоты, отводят в холодильнике разбавленной H_2SO_4 , поддерживающем температуру кислоты равной 15 °С.

Избыток кислоты, образующийся за счет абсорбции воды и добавления свежей кислоты, переливается из нижней части колонны осушки в емкость разбавленной H_2SO_4 .

Разбавленная кислота затем подается в колонну десхлорирования H_2SO_4 , где растворенный хлор отдувается воздухом. Воздух, содержащий хлор, поступает в систему очистки газовых выбросов.

Дехлорированная разбавленная кислота периодически откачивается с помощью насоса разбавленной H_2SO_4 в складскую емкость разбавленной H_2SO_4 , откуда она дозировочным насосом подается на установку концентрирования H_2SO_4 . Кислота после установки концентрирования, содержащая 96% H_2SO_4 , возвращается в емкость хранения концентрированной H_2SO_4 , а затем насосом подачи свежей кислоты подается в компрессор хлора и насосом подачи свежей серной кислоты подается в холодильник концентрированной серной кислоты.

Предусматривается возможность подачи разбавленной серной кислоты на заполнение в ж/д цистерны с помощью устройства налива серной кислоты в том случае, если установка концентрирования серной кислоты не работает.

Компримирование хлора. Сухой хлор поступает на всас жидкостно-кольцевого компрессора, в котором в качестве рабочей жидкости используется серная кислота. Сжатый хлор фильтруется в каплеуловителе для отделения аэрозоля серной кислоты.

Кислота – рабочая жидкость кольца компрессора, циркулирует по замкнутому контуру: она проходит через компрессор и выходит оттуда вместе

со сжатым газом, после чего отделяется от газа в сепараторе. Затем она поступает в холодильник, где охлаждается до требуемой температуры, и возвращается в компрессор. Время от времени, когда концентрация H_2SO_4 , циркулирующей в контуре компрессора хлора, становится слишком низкой или когда уровень кислоты в каплеуловителе слишком высокий, кислота сливается в секцию осушки хлора.

Хотя содержание водорода в хлоре, выходящем из электролизера очень низкое, предусматривается постоянный контроль и регистрация содержания водорода в хлоре с помощью газоанализатора, установленного на магистральном трубопроводе хлора после компрессора.

Сжатый хлор подается на сжижение и установку получения соляной кислоты.

Сжижение хлора. После компримирования осушенный газообразный хлор поступает на установку сжижения хлора.

Компримированный газообразный хлор поступает в трубное пространство конденсатора хлора, где охлаждается и оживается за счет испарения хладагента - фреона в межтрубном пространстве конденсатора.

Хладагент поступает в конденсатор хлора из холодильного агрегата, входящего в состав оборудования установки сжижения хлора.

Установка сжижения хлора состоит из:

- одного фреонового компрессора;
- одного конденсатора фреона: кожухотрубчатого теплообменника с циркулирующей в трубах охлаждающей водой; конденсатор оборудован ресивером фреона;
- одного фреонового экономайзера – кожухотрубчатого теплообменника;
- одного оживителя (конденсатора) хлора – горизонтального кожухотрубчатого теплообменника, в котором хлор конденсируется за счет испарения фреона.

Принцип действия холодильного компрессора состоит в сжатии всасываемого пара хладагента, соответственно с увеличением давления пара хладагента повышается температура его конденсации - до температуры выше температуры окружающей среды. Это позволяет конденсировать пары хладагента в конденсаторе с помощью охлаждающей оборотной водой.

Жидкий хладагент поступает в испаритель, где хладагент испаряется при пониженном давлении, отбирая тепло от конденсирующегося (сжижающегося) хлора. Компрессор поддерживает низкое давление в испарителе хладагента, отсасывая пары хладагента, образующиеся в испарителе. Пары фреона перед компрессором подогреваются в экономайзере фреона HE-0612, охлаждая жидкий фреон перед конденсатором хлора. Конденсатор фреона HE-0613 – кожухотрубчатый теплообменник, в межтрубном пространстве которого сжижается сжатый газообразный фреон, с помощью охлаждающей воды, подаваемой в трубное пространство. Сконденсированный фреон постоянно стекает в ресивер жидкого фреона, откуда он поступает в конденсатор хлора.

Из конденсатора хлора жидкий хлор с давлением примерно 3,2 бар и температурой -10 °С поступает в складские резервуары жидкого хлора. Абгазы конденсации хлора (несконденсировавшаяся часть хлора и неконденсирующиеся газы - преимущественно кислород, водород и CO_2), после конденсатора хлора направляются в систему абсорбции хлора или на установку HCl .

Низкое содержание водорода в хлоре, получаемом в мембранном электролизере, и предусматриваемые характеристики и режим работы установки сжижения хлора обеспечивают содержание водорода в абгазах сжижения хлора на уровне существенно ниже, чем НКПВ водорода в смеси с хлором (4 % об.).

Для гарантированного обеспечения безопасности работы предусматривается постоянный контроль и регистрация содержания водорода в абгазах сжижения хлора с помощью установленного на трубопроводе абгазов газоанализатора.

Количество зависит от эффективности сжижения. По причине высокого качества хлор-щелочного производства мембранных систем, содержание водорода обычно лучше нижнего предела взрываемости на 4 % по объему. С помощью специального прибора постоянно выполняют автоматический анализ содержания водорода в подаваемых газах.

3.1.9 Обработка водорода

Водород, выходящий из ячеек электролизера, охлаждается оборотной охлаждающей водой в холодильнике водорода и далее захлажденной водой в холодильнике водорода. Затем водород поступает в фильтр-влагоуловитель влажного водорода для отделения тумана и аэрозоля щелочи, после чего водород направляется на утилизацию (на установку получения HCl).

В случае отсутствия потребления водорода избыток водорода автоматически сбрасывается в атмосферу через свечу водорода, снабженную огнепреградителем. В случае повышения давления в электролизере водород также сбрасывается через свечу водорода. Для обеспечения дополнительной защиты в случае повышения давления в коллекторе водорода предусмотрен гидравлический затвор, установленный около емкости католита.

3.2 Система энергетических средств

Сырую воду, которую фильтруют для удаления взвешенных частиц, подают в катионитные и анионитные колонны, затем вода проходит доочистку в ионообменных колоннах со смешанным слоем. Эта установка работает автоматически под управлением программируемого логического контроллера (PLC). Катионитные колонны регенерируются разбавленной HCl , а анионитные колонны регенерируются разбавленным раствором NaOH . Получаемую на установке деминерализованную воду собирают в емкости хранения деминерализованной воды и затем подают с помощью насоса деминерализованной воды в распределительное кольцо, где давление

поддерживается постоянным при различном потреблении воды, необходимом производству в различное время.

Стоки от регенерации ионообменных смол установки, собираются в емкости стоков промывки и возвращаются в систему рассола с помощью насоса подачи стоков промывки. Стоки от регенерации ионообменных смол и концентрирования раствора едкого натра утилизируются внутри производства - подаются в рассольный цикл для получения насыщенного рассола. Все прочие стоки производства, преимущественно из системы оборотной воды (продувка системы), собираются в приямок сточной воды предусматриваемой системы очистки сточных вод производства. В приямке сточную воду нейтрализуют едким натром и соляной кислотой, а добавление сульфита натрия обеспечивает минимальное содержание в стоках свободного хлора. Очищенная вода переливается в приямок очищенной воды, откуда ее перекачивают с помощью насоса очищенной воды в существующую систему канализации предприятия.

3.3 Техника безопасности мембранных производств

Производства хлора и щелочей методом мембранного электролиза характеризуются следующим:

- получением и применением токсичных и едких веществ (хлора, хлорида бария, серной и соляной кислот, гидроксидов щелочных металлов);
- возможностью получения взрывоопасных продуктов и газовых смесей при нарушениях технологического режима (диоксид хлора, смесь водорода с воздухом, смесь водорода с хлором);
- применением постоянного и переменного электрического тока при опасном напряжении;
- применением в производстве горячих растворов солей и щелочей, наличием повышенной температуры оборудования и трубопроводов;
- наличием оборудования с вращающимися и движущимися частями (компрессоры, насосы, сжимные устройства на электролизерах, мешалка);
- наличием шума и вибрации от компрессоров, насосов.

Наиболее опасными участками технологической схемы являются электролизеры, реактор разрушения хлората натрия, колонна осушки хлора, компрессор для перекачки водорода, выпарной аппарат для концентрирования щелочи и узел приготовления раствора хлорида бария. При нормальном состоянии мембран массовая доля водорода в электролитическом хлоре не превышает 0,2%. Взрывоопасная смесь водорода с хлором может образоваться только при механическом повреждении мембран. Большую устойчивость биполярных конструкции электролизеров по сравнению с монополярными при возможных последствиях такого нарушения за счет того, что биполярные перегородки локализуют объемы ячеек. Во избежание разрыва мембран следует строго соблюдать установленное регламентом давление в хлорных и водородных коллекторах и не допускать резких изменений давления и вакуума. При массовой доле водорода в хлоре более 0,2% электролизер должен быть

остановлен на ревизию мембран. Во избежание образования взрывоопасных смесей хлора с водородом и водорода с воздухом предусматривается продувка азотом катодных и анодных пространств электролизного модуля после его остановки на ремонт или консервацию, а также перед пуском после ремонта или консервации. Во избежание образования взрывоопасных смесей водорода с воздухом при пуске водорода «на свечу» используют предохранительные гидрозатворы с постоянным поддувом азота.

Мембранные электролизеры в электрической серии находятся под напряжением и утечки тока на землю недопустимы, поэтому электролизеры устанавливаются на электрические изоляторы. В электролизере на близком расстоянии расположены разноименные по полярности электроды, поэтому к его конструкционным элементам сборки предъявляются повышенные требования, чтобы исключить короткие замыкания между электродами. В биполярных электролизерах по их длине на относительно небольших расстояниях за счет малых толщин ячеек создаются весьма высокие электрические напряжения, что создает дополнительную опасность для обслуживающего персонала и требует предупредительных мер от поражений электрическим током.

Для обеспечения безопасности следует придерживаться следующего порядка пуска и остановок производства.

Первоначальный пуск начинают с проверки готовности всех отделений и стадий к пуску. Принимают на производство необходимые реактивы. Промывают рассольно-анолитную систему (кроме электролизеров) обессоленной водой или конденсатом. Сливают воду. Включают в работу узел содово-каустической очистки рассола и нарабатывают необходимое количество очищенного рассола для заполнения всей системы рассольно-анолитного цикла. Готовят и включают в эксплуатацию узел тонкой фильтрации рассола с фильтром-вспомогателем. Готовят и включают установку ионообменной очистки рассола, нарабатывают необходимый по регламенту запас очищенного рассола. Готовят к работе стадии вакуумного и химического обесхлорирования анолита, охлаждения, сушки и перекачки хлора, а также, охлаждения и перекачки водорода. Готовят к пуску несколько электролизеров для обеспечения устойчивой работы хлорного компрессора, устанавливают мембраны и осуществляют пуск электролизеров. Пускают установку по донасыщению анолита солью. Последовательно вводят в эксплуатацию электролизеры, увеличивая количество очищенного рассола. При достижении концентрации хлората в анолите 10 г/л включают узел разрушения хлората. При достижении концентрации сульфата 6 г/л включают узел вывода сульфатов из анолита. При накоплении достаточного количества мембранных щелоков пускают стадию выпарки [45].

Плановая остановка производства в следующей последовательности. Останавливают узлы разрушения хлората и вывода сульфата. Останавливают узлы содово-каустической очистки рассола и очистки на ионообменных смолах. Прекращают подачу соляной кислоты в электролизеры. Проводят

последовательное отключение и консервацию электролизеров. С отключением последнего электролизера останавливают отделение охлаждения и перекачки водорода, а через 10-15 минут отделение охлаждения, сушки и перекачки хлора. Циркуляцию рассола по рассольно-анолитному циклу продолжают до полного срабатывания хлорсодержащего анолита. Анодное пространство электролизеров заполняют разбавленным рассолом концентрацией 200-250 г/л, после чего прекращают циркуляцию рассола по рассольно-анолитному циклу. При длительной остановке (более суток) продувают цеховые хлорные и водородные коллекторы азотом. Аварийная остановка производства производится в следующем порядке. Обеспечивают зал электролиза (кнопкой аварийной остановки производства). Не прекращая циркуляции анолита через электролизеры, прекращают подкисление питающего рассола, останавливают узлы разрушения хлората, вывода сульфатов, очистки рассола, выпарки. При остановке не более 1 ч продолжают циркуляцию рассола через электролизеры, готовят к пуску отделение охлаждения, сушки и перекачки хлора и водорода. При длительной остановке производства электролизеры консервируют, останавливают, оборудование стадий охлаждения, сушки и перекачки хлора, охлаждения и перекачки водорода. После полного срабатывания хлорсодержащего анолита останавливают узлы вакуумного и химического обесхлорирования, прекращают циркуляцию рассола по рассольно-анолитной системе [46].

4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПО ДАННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Общие закономерности переноса ионов через перфторированные катионообменные мембраны

Основные закономерности переноса ионов через мембраны в значительной степени определяются удельной влагоемкостью n мембран – количеством молекул воды, приходящихся на одну ионогенную группу, которое заметно уменьшается с увеличением концентрации внешнего электролита. Зависимости коэффициентов $D_{Na}(n)$ самодиффузии ионов Na^+ , коэффициентов $D_{OH}(n)$ и $D_{Cl}(n)$ диффузии коионов OH^- и Cl^- в перфторированных сульфокатионитовых мембранах (ПСМ) от величины n имеют пороговый характер и при относительно малых значениях n (до 10^{-10}) могут быть аппроксимированы следующим выражением:

$$-p_i \left(a_i - n^{\frac{1}{3}} \right) \exp[-E_i(n)/k_B T] \\ D_i = A_i \exp \dots \quad (35)$$

Значения параметров A_i , p_i , a_i , μ_i (индекс I означает вид иона Na^+ , OH^- или Cl^-) для двух партий ПСМ с различными ионообменными емкостями приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Значения параметров уравнения

Ион	Q=1,12 ммоль экв/мл				Q=1,23 ммоль экв/мл			
	A_i ,м ² /с	p_i	a_i	μ_i	A_i ,м ² /с	p_i	a_i	μ_i
Na^+	1,4 $\cdot 10^3$	2,3	0,15	0,42	3,9 $\cdot 10^3$	9,3	0,32	0,88
OH^-	1,6 6	1,7	0,17	0,28	5,8 $\cdot 10^2$	2,7	0,32	0,23
Cl^-	5,6 $\cdot 10^2$	2,2	0,17	0,43	1,0 5,0	1,3	0,32	0,51

Выражение (35) может быть понято на основе теории протекания с привлечением простейших модельных представлений о характере элементарных перескоков ионов между смежными ограниченно-гидратированными ионогенными группами, случайным образом распределенными по матрице мембраны. Об этом свидетельствует слабая зависимость параметра a_i от вида ионов для всех исследованных партий мембран (для мембраны с обменной емкостью Q=0,78 ммоль экв/мл значение $a_i = 3,18$). Уменьшение величины a_i при переходе к мембранам в Cs^+ форме указывает на меньшую эффективную плотность ρ_0 молекул воды при гидратации ионогенных групп в этом случае. Однако различие p_i для разных партий мембран свидетельствует об упрощенном характере рассматриваемой модели. Для модельного описания процессов ионного транспорта в ионообменных перфторированных мембранах с карбоксильными ионогенными группами аппроксимация оказывается несправедливой, и требуется введение большего числа параметров.

Из отношения (35) и таблицы 11 следует, что коэффициенты диффузии D_{Na} , D_{OH} , D_{Cl} имеют значения одного порядка, причем «связь» по коионам OH^- и Cl^- между ассоциатами наблюдается даже при меньшей гидратации, чем при переносе противоионов Na^+ для всех исследованных партий мембран (при малых значениях n ионы Na^+ не переносятся по мембране из-за сильного связывания с ионогенными группами). Однако проницаемость мембран по коионам OH^- и Cl^- можно существенно понизить путем химического модифицирования (в частности, аминирования, карбоксилирования) ПСМ. Такая модификация позволяет резко уменьшить коэффициент распределения γ_i , равный отношению концентраций раствора электролита в мембране и вне ее

(диффузионная проницаемость мембраны относительно коионов определяется произведением $\gamma_i D_i$). В немодифицированных мембранах коэффициенты распределения коионов OH^- в растворах щелочи ($6 \div 16 \text{ M}$) и коионов Cl^- в растворе NaCl (5 M) равны: $\gamma_{\text{OH}}=0,3 \div 0,4$; $\gamma_{\text{Cl}}=0,17$ для мембран с $Q=0,78$ ммоль экв/мл; $\gamma_{\text{OH}}=0,6 \div 1,0$; $\gamma_{\text{Cl}}=0,15 \div 0,17$ для мембран с $Q=1,12$ и $1,23$ ммоль экв/мл. В мембранах, аминированных этилендиамином по всему объему, значения коэффициентов распределения коионов значительно понижаются, особенно в растворах щелочей высокой концентрации, что обусловлено заметным уменьшением набухаемости и влагосодержания мембран [47].

Прогресс в исследовании процессов переноса в ионообменных мембранах МФ-4СК связан с широким применением новых методов исследования субмикроструктуры мембран и динамики молекулярных движений в них.

В состав гидратных оболочек ионогенных групп, помимо самих функциональных групп и молекул воды, входят молекулы необменнопоглощенного электролита и противоионы. Молекулы в таких гидратных оболочках структурированы, как это имеет место в субтонких слоях жидкостей ($<1 \text{ нм}$) вблизи гидрофильных поверхностей. По этой причине переход частиц от одной ионогенной группы к другой связан не только с преодолением энергетических барьеров, но и с перестройкой структуры гидратированных ионных комплексов, осуществляемой в результате флуктуаций упаковки. Это обстоятельство находит свое отражение во введении энтропийного множителя характеризующего зависимость молекулярной и ионной подвижности в жидкой фазе мембран от влагосодержания [48].

4.2 Особенности структур сульфокатионитовых мембран

Субмикроструктуру ПСМ представляют Гирке, согласно которой гидратированные ионогенные группы и противоионы образуют достаточно объемные (с размером порядка 5 нм) ассоциаты («кластеры»). В переносе ионов и молекул воды между такими ассоциатами участвуют одиночные гидратированные функциональные групп, образующие ионные каналы.

Рассмотрим результаты изучения строения исходного перфторированного сополимера и ПСМ в изотропном и одноосноориентированном состоянии, полученные при использовании дифракции рентгеновских лучей под большими и малыми углами. Изучены ПСМ на основе сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-5метил-8-сульфонилфторидоктена- $1\text{CF}_2=\text{CFO CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ с содержанием второго сомономеров около 12% . Образцы сополимера имели вид пленок толщиной $0,2 \text{ мм}$. Для превращения сополимера в ионообменную мембрану проводился гидролиз сополимера в $15\% \text{ NaOH}$ при 97°C . При этом концевые группы SO_2F превращались в ионогенные группы SO_3^- . Мембраны в H^+ ионной форме исследовали при комнатной температуре как в сухом виде, так и после набухания в воде [49]. Обменная емкость мембран составила $0,85$ ммоль экв/г; молекулярная масса (масса негидрализованного сополимера, приходящаяся на моль ионообменных групп) равнялась 1176 ;

среднее число разветвлений, рассчитанное из молекулярной массы, -6 на 100 атомов С основной цепи. Одноосную ориентационную вытяжку образцов проводили на воздухе при комнатной и повышенной температурах и характеризовали кратностью вытяжки. Величину большого периода L рассчитывали из соотношения:

$$L = \frac{\lambda}{\varphi_{\max}} \quad (36)$$

где: $\lambda = 0,1542$ нм – длина волны излучения;

$\varphi_{\max}$ – угловое положение максимума рефлекса на малоугловой дифрактограмме.

При расчете степени кристалличности изотропных образцов в измеренный профиль линии вносили поправку на поляризационный фактор и фактор Лоренца [50].

Приведем сначала результаты рентгенографических измерений в больших углах дифракции. Структурные характеристики исследуемых перфторированных полимеров по результатам измерений в ближнем диапазоне дифракционных углов $2\theta = 10 \div 30^\circ$ приведены в таблице 12. Там для сравнения даны характеристики изотропного образца ПТФЭ.

Таблица 12 - Характеристики изотропного образца ПТФЭ

Полимер	λ , нм	K, %	2θ , °	a, нм	Δ , нм	100 , нм	1002 , нм	Θ_{100}^0 , °	Θ_a^0 , °
Исходный сополимер	1,54	1	1	0,579	0,27	1,0	4,4	6,49	1,24
		-	1	0,582	0,93	1,6		6,48	1,73
ПСМ набухшая	1,54	8	1	0,578	0,30	1,9	5	6,15	1,40
		-	1	0,584	0,80	1,0		6,38	1,94
ПСМ сухая	1,54	3	1	0,577	0,07	1,4	5,8	6,31	1,31
		-	1	0,582	0,67	1,4		6,49	1,72
Погрешность		±	±	±	±	±	-	±	±
	2	0,02	0,001	0,02	1,0			0,08	0,16

Исследуемые образцы были аморфно-кристаллическими. На дифрактограммах присутствуют аморфное гало ($2\theta_{\max} = 16,4^\circ$) и слабый

кристаллический рефлекс в области $2\theta_{\text{макс}}=17,5 \div 17,8^\circ$. Систематического изменения положения аморфного гало при ориентации и омылении образцов не наблюдали. В пределах ошибки измерений положение аморфного гало в сополимере и ПСМ совпадало с положением гало в ПТФЭ.

Положение кристаллического рефлекса в сополимере и ПСМ отличается от положения рефлекса в гомополимере ПТФЭ и сдвинуто относительно последнего в сторону меньших значений углов дифракции, что соответствует большим межплоскостным расстоянием. Элементарная ячейка исследуемого сополимера является гексагональной, как и в ПТФЭ, а наблюдаемый в области $17,5 - 17,8^\circ$ рефлекс имеет индекс 100. В одноосно-ориентированных образцах рефлекс 100 располагался на экваторе рентгенограммы, что позволило использовать его положение для расчета межмолекулярных расстояний в кристаллической фазе [49]. Из данных с таблицы 12 следует, что сополимер и ПСМ характеризуются при комнатной температуре большими межмолекулярными расстояниями в кристаллической фазе, чем ПТФЭ. Значения межмолекулярных расстояний, характерные для исследуемых образцов при комнатной температуре, достигаются в ПТФЭ только при нагревании его до 200°C . Межмолекулярное расстояние в кристаллической фазе сополимера уменьшается при увеличении молекулярной массы, то есть при уменьшении числа разветвлений, приближаясь к значению 0,566 нм, характерному для ПТФЭ при комнатной температуре. Совокупность приведенных результатов позволяет предположить, что кристаллическая решетка сополимера и мембраны является по сути кристаллической решеткой ПТФЭ с большими нарушениями упаковки. Гидролиз практически не влиял на параметры кристаллической решетки сополимера, а во всех ориентированных образцах наблюдалась тенденция к увеличению межмолекулярных расстояний по сравнению с изотропными образцами. Существование больших нарушений упаковки в кристаллической решетке исследуемых образцов подтверждается отсутствием рефлексов 110 и 200 гексагональной решетки на рентгенограммах, что свидетельствуют о дисперсии межмолекулярных расстояний как минимум 25-30% [51].

В таблице 12 приведены продольные l_{002} (в направлении молекулярных цепей) и поперечные l_{100} размеры областей кристаллической фазы, оцененные из полуширины соответствующих рефлексов 002 ($2\theta_{\text{макс}}=73,5^\circ$) и 100. Видно, что эти размеры малы. Продольный размер l_{002} , несмотря на свою малость, превышает среднее статистическое расстояние между разветвлениями в основной цепи, равное 2,1 нм. Объемные звенья второго компонента не могут входить в кристаллическую решетку ПТФЭ в силу стерических ограничений, поэтому превышение l_{002} над среднестатистическим расстоянием между разветвлениями указывает на существование в изучаемых образцах длинных участков макромолекул, состоящих из звеньев первого компонента – ТФЭ. Наличие в исследуемом сополимере длинных отрезков цепей, построенных на ТФЭ, следует также из данных, в которых методом ИК-спектроскопии были

обнаружены конформационные переходы, характерные для макромолекул ПТФЭ.

Звенья второго компонента, располагаются на границах кристаллических областей и в аморфной фазе, создавая напряжения, искажающие кристаллическую решетку. Дополнительные напряжения в аморфных областях, возникающие при одноосном растяжении образцов, приводят к дальнейшему искажению решетки [52].

Таким образом, изученные негидрализованный сополимер и ионообменная мембрана представляют собой аморфную матрицу с включениями кристаллических областей [от 3-8% (об. в мембране, до 15% в сополимере)]. При таких низких значениях степени кристалличности свойства мембраны как ионообменника будут в основном определяться строением аморфной матрицы.

В связи с этим рассмотрим результаты малоугловых рентгенографических измерений.

В соответствии с рисунком 17 а малоугловые дифрактограммы изотропного и ориентированного образцов исходного сополимера. Дифрактограмма сополимера (кривая 1) характеризуется одним малоугловым рефлексом, которому отвечает большой период 22,5 нм. В соответствии с данными таблицы 8 этот рефлекс можно отнести к чередованию аморфных и кристаллических областей в объеме сополимера со средней периодичностью, равной значению большого периода. После одноосного растяжения сополимера на воздухе при комнатной температуре до крастности вытяжки $\lambda=4$ данный рефлекс располагался на меридиане дифрактограммы (кривая 2), что типично для большинства аморфно-кристаллических полимеров. Большой период в ориентированном сополимере составлял 10,0 нм.

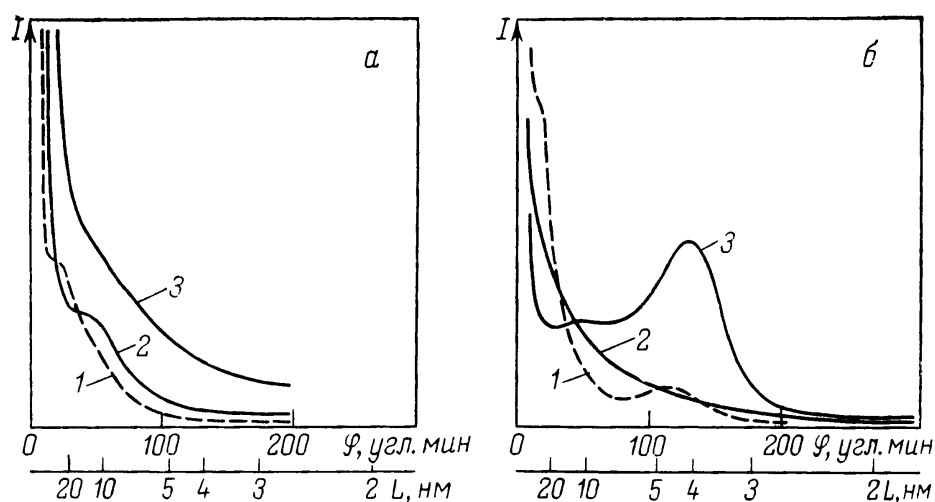


Рисунок 17– Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для исходного сополимера (а) и перфторированной мембраны (б):

1 – изотропный образец; 2 – меридиан; 3 – экватор дифрактограммы ориентированного образца

Дифрактограмма изотропной набухшей в воде мембраны (рисунок 17 б, кривая 1) отличается от дифрактограммы исходного сополимера. Здесь помимо

аморфно-кристаллического рефлекса с большим периодом $L_0=27,7$ нм появляется еще один малоугловой рефлекс [53]. Ему отвечает большой период $L_1=4,3$ нм. Появление второго малоуглового рефлекса обусловлено рассеянием рентгеновских лучей на кластерах гидратированных ионообменных групп, расположенных в аморфных областях. Интенсивность второго рефлекса и его угловое положение в большой степени зависят от количества воды, поглощенной мембраной. В воздушно-сухой мембране, содержащей 3% (масс.) воды $L_1=2,7$ нм, а интенсивность рефлекса почти на порядок меньше, чем у набухшей в воде мембраны, содержащей 20% воды. Сильное контрастирующее действие воды объясняется большой разностью плотностей между водой (1 г/см^3) и аморфной матрицей мембраны ($1,9 \text{ г/см}^3$). Возрастание L_1 при повышении влагосодержания можно объяснить увеличением толщины гидратной оболочки, окружающей ионообменные группы, и ростом вследствие этого размеров кластеров или расстояний между ними.

Одноосное растяжение мембраны на воздухе при комнатной температуре не приводило к высокой ориентации образца. Максимальная кратность вытяжки составляла всего 1,6. При этом аморфно-кристаллический рефлекс ориентировался слабо, а сложной формы кластерный рефлекс располагался на экваторе дифрактограммы, то есть ориентировался перпендикулярно направлению растяжения [54].

Значительно большей кратности вытяжки ($\lambda=3,5$) удалось достичь быстрым растяжением мембраны при повышенной температуре. Ориентация первого рефлекса при этом была по-прежнему слабой, а экваториальной кластерный рефлекс, которому соответствовал большой период $L_1=4,1$ нм, имел шаровую форму. Столь высокая кратность ориентационной вытяжки мембраны и рентгенограмма ориентированного образца с $\lambda=3,5$ получены впервые [55].

5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1 Регенерирование мембран

Регенерация мембран направлена главным образом на удаление накопившихся во время эксплуатации загрязнений. При мембранном электролизе эффективность работы синтетических ионообменных мембран снижается из-за обратимых и необратимых изменений в структуре мембраны под действием примесей, присутствующих в подаваемом рабочем растворе, поэтому в промышленном производстве для увеличения срока службы, снижения расходов производства для восстановления характеристик ионообменной мембраны осуществляют ее регенерацию [56].

Для повторного использования фторполимерной мембраны ее предложено скатывать в рулон или укладывать слоями в емкости. Здесь при контакте с растворами мембрана очищается от растворимых или выщелачиваемых компонентов. Затем мембрану разрезают и прессуют в листы.

Перфторированную карбоксильную мембрану, в которой после электролиза снизилась обменная емкость, предлагают обработать хелатной смолой, а затем подвергать термообработке при температуре не менее 110°C и давлении не более 5,0 МПа. При этом из мембраны удаляются примеси Ca, Mg и др.

Предложено проводить регенерацию мембран водными растворами сильных кислот при 110-150°C. Такая обработка даже при многократной регенерации не вызывает разрушения мембран. Выход по току после обработки мембраны 45%-ным водным раствором H₂SO₄ при 120°C в течение 2 ч повысился 180% до значения, характерного для исходной мембраны (92%) [57].

Для регенерации карбоксилсодержащих мембран предлагается [58] переводить их в кислотную или эфирную форму, подвергать тепловой обработке при 150-300°C и прессованию при 0,15-10 МПа. Желательно перед тепловой обработкой материал мембраны измельчать. Выход по току на регенерированной мембране практически достигает первоначальных значений, а при обработке мембраны в эфирной форме падение напряжения снижается по сравнению с начальными показателями для исходной мембраны.

В случае необходимости механической переработки (прессования, формования, каландрирования) солевая или кислотная форма полимера мембраны является неподходящей, поэтому материал мембраны переводят в термопластичные формы: сульфонилфторидную, карбонилфторидную или их эфирные разновидности [59].

Также предложено катионообменную мембрану для регенерации погружают в полиэтиленгликоль, закрепив между двумя пластинами и нагревая до 40-180°C, а затем обрабатывают соляной кислотой и раствором каустической соды. В качестве растворителя могут быть использованы также этилен-, пропилен- или изопропиленгликоли, бутандиол, пентадиол, глицерин [60].

5.2 Способ регенерирования катионообменных мембран

1983 г. запатентован способ эксплуатации и регенерации ионообменных мембран, использующихся в процессе электролиза растворов хлоридов щелочных металлов (патент US № 4381230, МПК C25B 1/34, 1983 г.).

Недостатком известного способа являются низкие значения выхода по току при использовании регенерированных мембран.

Известен способ регенерации мембраны для электролиза растворов хлоридов щелочных металлов, при котором ее извлекают из электролизера, погружают в этиловый спирт, затем испаряют растворитель, после чего мембрану погружают в раствор соляной кислоты и выдерживают при температуре 40-95°C (патент US № 4174426, МПК B01D 15/04, C08F 14/18, C0B 5522, 1979 г.).

К недостаткам известного способа можно отнести необходимость извлечения мембраны из электролизера для проведения операции регенерации. Практика показала, что извлечение мембран из электролизера через 2-3 года эксплуатации приводит их к разрушению, так как в местах уплотнений мембрана находится в сухом виде при температуре 90°C под действием давления и теряет свои механические свойства и форму. Также затруднен монтаж мембраны в электролизер после проведения регенерации.

Известен способ регенерации мембраны, заключающийся в восстановлении мембраны путем ее обработки раствором кислоты, например соляной, концентрацией 0,2-1 N и $\text{pH} \leq 1$, при подаче электрического тока в обратном направлении, что позволяет удалять с поверхности мембраны тяжелые металлы и оксиды металлов (патент JP 61263647, МПК B01J 49/00, 1986 г.).

К недостаткам известного способа можно отнести разрушение анодного и катодного покрытия, происходящее при пропускании электрического тока в обратном направлении и использовании соляной кислоты.

Известен способ регенерации катионообменных перфторированных мембран, использующихся для электролиза растворов хлоридов щелочных металлов, включающий электрохимическую обработку, при котором регенерируемую мембрану устанавливают в электролизере катодной стороной к аноду, а анодной - к катоду, и электрохимическую обработку ведут при подаче в анодное пространство раствора хлорида щелочного металла концентрацией 100-150 г/л и pH 2-3 и при подаче в катодное пространство щелочи концентрацией 10-50 г/л в течение 12-24 ч (патент SU 1717676, МПК C25B 13/08, 1992 г.).

Недостатком данного способа регенерации мембран является использование раствора хлорида щелочного металла концентрацией 100-150 г/л, приводящее к разрушению мембраны.

Задачей является создание простого способа регенерации синтетических ионообменных мембран, снижение материальных затрат за счет увеличения срока службы мембраны.

Указанная задача решается тем, что для увеличения срока службы синтетических ионообменных мембран предложен способ регенерации

мембран для электролиза растворов хлоридов щелочных металлов обработкой кислотой и органическим соединением, отличающийся тем, что регенерацию мембраны проводят путем подачи в электродные камеры электролизера раствора, состоящего из лимонной кислоты 0,5-20% масс., триэтилсилилметакриловой кислоты 0,1-1,5% масс., этилового спирта 20-60% масс. и воды 18,5-79,4% масс. с температурой раствора 20-90°C при поддержании напряжения на электролизере 1,3-2,4 В без извлечения мембраны из электролизера.

Процесс осуществляется следующим образом. Из перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК фирмы Пластполимер, проработавшей в процессе электролиза раствора хлорида натрия для получения хлора и каустической соды в течение 1 года 6 месяцев, вырезают образец диаметром 40 мм, который устанавливают в ячейку лабораторного мембранного электролизера между анодной и катодной полужайками и стягивают болтовыми соединениями.

Мембрана представляет собой двухслойную пленку толщиной 150 мкм, армированную тканью из политетрафторэтилена, первый слой, толщиной 120 мкм, состоящий из сополимера перфторвинилового эфира и тетрафторэтилена, имеет обменные группы $R_F-\overset{-}{\underset{\cdot}{\text{S}}}\text{O}_3$, второй слой, толщиной 30 мкм, состоит из сополимера перфторвинилового эфира и тетрафторэтилена и имеет обменные группы $\overset{-}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{OO} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{R}}}_F$, где R_F - фторированный сополимер.

Рабочая поверхность мембраны в электролизере составляет 8,04 см². Анодная полужайка выполнена из титана, снабжена сетчатым титановым анодом с покрытием смешанными окислами рутения, иридия и титана (RuO_2 , IrO_2 и TiO_2) и токоподводом, входным и выпускным патрубками. Катодная полужайка выполнена из стали, снабжена сетчатым стальным катодом и токоподводом, входным и выпускным патрубками. Расстояние между анодом и катодом в ячейке лабораторного мембранного электролизера в собранном виде составляет 2 мм.

В анодную полужайку лабораторного электролизера подают раствор хлорида натрия с концентрацией 300 г/дм³, очищенный от загрязнений на ионообменной смоле полиамфолитного типа, в катодную полужайку первоначально заливают раствор едкого натра с концентрацией 50% масс. и подают дистиллированную воду для поддержания указанной концентрации.

Токовую нагрузку устанавливают и поддерживают на уровне, соответствующем плотности тока 5,0 кА/м², температуру электролиза поддерживают на уровне 89±1°C.

Из анодной полужайки электролизера выводят газообразный хлор и раствор хлорида натрия с концентрацией 200 г/дм³. Из катодной полужайки выводят газообразный водород и раствор едкого натра с концентрацией 50% масс.

Электролиз ведут 2 часа при контроле электрического напряжения на ней. После электролиза титрованием определяют количество образовавшейся щелочи и, сравнивая с количеством прошедшего электричества, рассчитывают выход по току щелочи как отношение количества образовавшейся при электролизе щелочи к количеству щелочи, определенного по закону Фарадея из количества прошедшего электричества. Непосредственно после работы определяют характеристики мембраны: выход по току составил 86%, напряжение на электролизере - 3,45 В. Далее образец мембраны подвергают регенерации.

Пример 1 (прототип). Для регенерации используют перфторированную ионообменную мембрану МФ-4СК фирмы Пластполимер, проработавшую в процессе электролиза раствора хлорида натрия для получения хлора и каустической соды в течение 2 года 6 месяцев.

Напряжение на электролизере 3,45 В, выход по току 86%.

Для восстановления мембрану извлекают из электролизера и обрабатывают водным раствором соляной кислоты, который содержит 10% масс. HCl, при температуре 80°C в течение 12 часов, далее ее подвергают ультразвуковой обработке при частоте 60 Гц в течение 4 часов, затем обрабатывают водным раствором 0,2 моль/дм³ EDTA (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) при 25°C в течение 24 часов, после чего мембрану выдерживают в водном растворе едкого натра с концентрацией 1 моль/дм³ в течение 24 часов. После регенерации проводят определение характеристик мембраны.

Выход по току составил 93,5%, напряжение на электролизере 3,24 В.

Пример 2 (по предлагаемому способу). Ионнообменную мембрану МФ-4СК фирмы «Пластполимер» Россия, проработавшую 2 года 6 месяца в процессе электролиза хлорида натрия, не извлекая из электролизера, подвергают обработке, подавая в анодное и катодное пространство электролизера раствор, содержащий лимонную кислоту 10% масс., триэтилсилилметакриловую кислоту (ТЭСМАК) 1,0% масс., этиловый спирт 40% масс. и воду 49% масс., при этом температуру раствора поддерживают на уровне 80°C, напряжение на электролизере 1,3 В. Регенерацию ведут в течение 16 часов. После окончания регенерации из анодной и катодной ячеек сливают регенерирующий раствор. Для определения характеристик восстановленной мембраны проводят электролиз хлорида натрия.

Выход по току составляет 95,0%, напряжение на электролизере - 3,18 В.

Пример 3. В опытах 3-23 восстановление ионообменной мембраны проводят аналогично примеру 2, изменяя при этом значение напряжения на электролизере, количество реагентов, содержащихся в регенерирующем растворе. Результаты опытов приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Параметры регенерации мембран и характеристики регенерированных мембран

Параметры регенерации мембран и характеристики регенерированных мембран									
№ опы та	Параметры процесса регенерации мембраны							Характеристика процесса мембранного электролиза с использованием регенерированно й мембраны	
	Состав регенерирующего раствора, % масс.				Температу ра, °С	Время , ч	Напря жение на электро ли зере, В	Выход по току щелочи, %	Напря жение на электро лизере
	Лимон ная кислота	Триэтил силлилме такрило вая кислота	Этило вый спирт	Вода					
1	По прототипу							93,5	3,24
2	10,0	1,0	40,0	49,0	88	16	2,0	95,0	3,18
3	0,7	0,5	38,8	60	88	16	2,0	94,7	3,18
4	0,4	0,5	38,8	60,3	80	16	2,0	93,5	3,24
5	0,5	0,5	38,8	60,2	80	16	2,0	93,6	3,22
6	20,0	0,5	38,8	40,7	80	16	2,0	95,2	3,15
7	22,0	0,5	38,8	38,7	80	16	2,0	95,2	3,15
8	0,7	0,1	38,8	60,4	80	16	2,0	93,6	3,23
9	0,7	0,08	38,8	60,42	80	16	2,0	93,2	3,25
10	0,7	1,5	38,8	59,0	80	16	2,0	94,9	3,16
11	0,7	2,0	38,8	58,5	80	16	2,0	94,9	3,16
12	0,7	0,5	15,0	83,8	80	16	2,0	92,5	3,26
13	0,7	0,5	20,0	78,8	80	16	2,0	93,6	3,23
14	0,7	0,5	60,0	38,8	80	16	2,0	93,6	3,22
15	0,7	0,5	70,0	28,8	80	16	2,0	93,3	3,25
16	0,7	0,5	38,8	60,0	18,0	16	2,0	93,0	3,28
17	0,7	0,5	38,8	60,0	20,0	16	2,0	93,5	3,22
18	0,7	0,5	38,8	60,0	90	16	2,0	94,8	3,17
19	0,7	0,5	38,8	60,0	95	16	2,0	92,5	3,17
20	0,7	0,5	38,8	60,0	80	16	1,1	93,3	3,28
21	0,7	0,5	38,8	60,0	80	16	1,3	94,5	3,20
22	0,7	0,5	38,8	60,0	80	16	2,4	94,6	3,19
23	0,7	0,5	38,8	60,0	80	16	2,9	88,5	3,40

Результаты опытов по регенерации мембран, приведенные в таблице, показывают, что использование регенерирующего раствора, содержащего лимонную кислоту, триэтилсилилметакриловую кислоту, этиловый спирт и воду при одновременном поддержании напряжения на электролизере и температуры при регенерации в заявляемых пределах значений позволяет повысить эффективность электролиза с регенерированными мембранами (увеличить выход по току и снизить напряжение на электролизере) по сравнению со способом по прототипу.

Содержание в регенерационном растворе лимонной кислоты менее 0,5% масс., триэтилсилилметакриловой кислоты менее 0,1% масс., этилового спирта менее 18,5% масс. или более 60% масс., воды менее 18,5% масс., а также поддержание напряжения на электролизере при регенерации менее 1,3 В или более 2,4 В и температуры менее 20°C или более 90°C снижает эффективность регенерации и не обеспечивает преимуществ в показателях электролиза по сравнению со способом по прототипу.

Повышение концентрации лимонной кислоты выше 20% масс. и триэтилсилилметакриловой кислоты выше 1,5% масс. не приводит к улучшению показателей электролиза по сравнению с достигнутыми в предложенном способе значениями, но вызывает повышенный расход реагентов.

Предложенный способ, проводимый без разборки электролизера и перемонтажа мембраны, позволяет упростить процесс регенерации, исключить дополнительные стадии и оборудование для их осуществления, предотвратить разрушение мембран, анодного и катодного покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионообменные мембранные материалы прошли большой путь развития с момента своего появления в начале 50-х г. Появившиеся сегодня новые технические возможности позволяют глубже проникнуть в наноструктуру ионообменных материалов, лучше понять связь структуры со свойствами и найти эффективные пути совершенствования этих материалов.

В настоящее время ускоренно развивается метод получения хлора и раствора гидроксида натрия с использованием катионообменных мембран. АО «Каустик» единственный отечественный производитель хлор-щелочной продукции, работающий на территории Республики Казахстан. В производственном процессе используется самая современная из применяемых в мире технологий – мембранный электролиз. Данная технология обеспечивает не только оптимальные производственные показатели, но и гарантирует экологическую чистоту процесса. Отсутствие взаимодействия при основном технологическом процессе с окружающей средой позволяет достичь максимальной экологической эффективности производства.

Исследовательская работа посвящена изучению мембранного метода получения каустической соды и хлора, структурного исследования и создании нового способа регенерирования перфторированных катионообменных мембран. Диссертация состоит из пяти разделов.

В первом разделе изучен состав и основные характеристики, методы изготовления и испытания, перфторированные катионообменные мембраны, особенности эксплуатации мембран, а также преимущества и недостатки мембранного метода электролиза.

Во втором разделе описаны свойства и применение, методы получения, мембранный метод получения каустической соды и хлора, технико-экономические аспекты мембранного метода электролиза.

В третьем разделе описана технологическая схема производства каустической соды и хлора мембранным методом в соответствии с регламентом АО «Каустик», а также техника безопасности мембранных производств.

В четвертом разделе изложены основы теории структуры и свойства перфторированных катионообменных мембран по данным физико-химических методов исследования, общие закономерности переноса ионов через перфторированные катионообменные мембраны, особенности структуры сульфокатионовых мембран.

В пятом разделе описана экспериментальная часть диссертационного исследования. Изучены методы регенерирования и их недостатки. Предложен новый метод регенерирования без разборки электролизера и ремонта мембраны, который позволяет упростить процесс регенерации, исключить

дополнительные стадии и оборудование для их осуществления, предотвратить разрушение мембран, анодного и катодного покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
- 2 Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
- 3 Демина Н.П., Березина Н.П. Критические технологии. Мембраны. – Москва, 2007. - №33. – С.5–10.
- 4 Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
- 5 Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. – М.: Химия, 1974. – 600 с.
- 6 Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимические процессы в химической промышленности электрохимический синтез неорганических соединений. – М.: Химия, 1984. – 160 с.
- 7 Тимонов А.М. Исследование нафiona: новое - хорошо изученное старое. Соросовский образовательный журнал. – Москва, 2011. – №2. – С.25-28.
- 8 Мулдер М.И. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 573 с.
- 9 Свитцов. А.А. Введение в мембранную технологию. – Москва, 2006. – 168 с.
- 10 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1975. – 510 с.
- 11 Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны, структурный аспект. – М.: Химия, 1991. – 335 с.
- 12 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1980. – 423 с.
- 13 Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Л.П. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
- 14 Сухотин А.М. Справочник электрохимии. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
- 15 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 423 с.
- 16 Томилов А.П. Прикладная электрохимия. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
- 17 Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
- 18 Глестон С. Введение в электрохимию. М., Издательство, 1951. – 768 с.
- 19 Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. – 180 с.

- 20 Кудрявцева Н.Т. Прикладная электрохимия. – М.:Химия, 1975.–552 с.
- 21 Сухотина А.М. Справочник по электрохимии. –Л.,Химия, 1981.–488 с.
- 22 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1981.–423 с.
- 23 Кудрявцева Н.Т. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1975.–552 с.
- 24 Стендер В.В. Прикладная электрохимия. Харьков. ХГУ, 1961.–540 с.
- 25 Хомяков В.Г., Машовец В.П., Кузьмин Л.Л. Технология электрохимических производств. –Л.: Госхимиздат, 1989.–676 с.
- 26 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1975. – 510 с.
- 27 Дытнерский Ю.И. Мембранные методы разделения жидких смесей. – М.:Химия, 1975.–272 с.
- 28 Биллитер Ж. Промышленный электролиз водных растворов: Пер. С нем./Под ред. Л.М. Якименко. – М.:Госхимиздат, 1949. – 676 с.
- 29 Животинский П.Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. –Л. Химия, 1973.–144 с.
- 30 Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. Л.: Химия, 1974.–567 с.
- 31 Алабышев А.Ф. Электролиз расплавленных соединений. Л.: Химия, 1974.–536 с.
- 32 Езерский М.Л., Скундин А.М. Электрохимия// История учения о химическом процессе/ Под ред. Ю.И. Соловьева. М.: Наука, 1981.–С.119–205с.
- 33 Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978.–248 с.
- 34 Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. М.: Химия, 1986.–286 с.
- 35 Измайлов Н.А. Электрохимия растворов, 3-е изд. М.: Химия, 1976. –488 с.
- 36 Межгосударственный стандарт. ГОСТ 6718-93 Хлор жидкий. Технические условия.
- 37 Межгосударственный стандарт. ГОСТ 12257-93 Хлорат натрия технический. Технические условия.
- 38 ГОСТ 2263-79 Натр едкий технический. Техническое условия.
- 39 Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. – 336 с.
- 40 Хванг С.Т., Каммермейер К.М. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. – 258 с.
- 41 Корыта И. Ионы, элеткролиты, мембраны: Пер. С чешск./Под ред. Ю.А. Чизмаджаева. М.: Мир, 1983.–264 с.
- 42 Духин С.С., Сидорова М.П., Ярощук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991.–188 с.
- 43 Регламент АО «Каустик»
- 44 Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. –138 с.
- 45 Заболецкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – М.:Наука, 1996.–392 с.

- 46 Кононов Ю.А., Вревский Б.М. Роль продуктов диссоциации воды в переносе электрического тока через ионитовые мембраны // Журнал прикладной химии, 1971.–№4. –С. 929-932.
- 47 Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б. Абсорбция воды в кислотных мембранах типа нафион // Вода в полимерах / Под ред. С.Роуланда. М.: Мир, 1984.–443 с.
- 48 Крыкин М.А., Тимашев С.Ф. О природе селективной газопроницаемости полимерных мембран // Высокомолекулярные соединения.–1988.– №1.–С.21-26.
- 49 Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. –М.:Металлургия, 1966. – 560 с.
- 50 Симон А.Г., Тимофеев А.Ф., Хаин П.Г. Химическая промышленность.–М.:Химия, 1976.–557 с.
- 51 Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов.–М.:Химия, 1988.–324 с.
- 52 Френкель А.С., Подойницын О.В., Стороженко П.А. Способ регенерации ионообменной мембраны. Патент №С25В1/46. 13.12.2012.
- 53 Кожевникова Н.Е. Ионообменные мембраны в процессах электролиза. М.:НИИТЭхим, 1975.–84 с.
- 54 Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.–358 с.
- 55 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику.М.: Высшая школа, 1983.–415 с.
- 56 Чибирова Ф.Х.,Захарьин Д.С., Тимашев С.Ф. Применение эффекта Мессбауэра для исследования субмикроструктуры перфторированных ионообменных мембран // Журнал физической химии. 1988.–№3.–С. 645-651.
- 57 Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. К теории миграции катионов в мембранах типа Нафион // Журнал физической химии, 1993.– №3.–С.524-527.
- 58 Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.–336 с.
- 59 Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия, 1984.– №5.–С.665–672.
- 60 Тверской В.А., Щевлякова Н.В., Федотов Ю.А., Кравченко В.В. Состояние воды в сульфокатионитовых мембранах различной структуры // Высокомолекулярные соединения, 1995. –С.549–553.