



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Urszula Żłobińska

Wytwarzanie chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej 311[31].Z5.06

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

Recenzenci:

mgr inż. Halina Bielecka

dr Jacek Górski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z5.06 „Wytwarzanie chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Proces elektrolizy roztworów NaCl	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	15
4.1.3. Ćwiczenia	16
4.1.4. Sprawdzian postępów	17
4.2. Wskaźniki przebiegu elektrolizy	18
4.2.1. Materiał nauczania	18
4.2.2. Pytania sprawdzające	20
4.2.3. Ćwiczenia	20
4.2.4. Sprawdzian postępów	21
4.3. Prowadzenie elektrolizy	22
4.3.1. Materiał nauczania	22
4.3.2. Pytania sprawdzające	31
4.3.3. Ćwiczenia	32
4.3.4. Sprawdzian postępów	33
4.4. Kontrola procesu elektrolizy roztworów NaCl, bezpieczeństwo eksploatacyjne podczas elektrolizy	34
4.4.1. Materiał nauczania	34
4.4.2. Pytania sprawdzające	36
4.4.3. Ćwiczenia	36
4.4.4. Sprawdzian postępów	38
5. Sprawdzian osiągnięć	39
6. Literatura	44

1. WPROWADZENIE

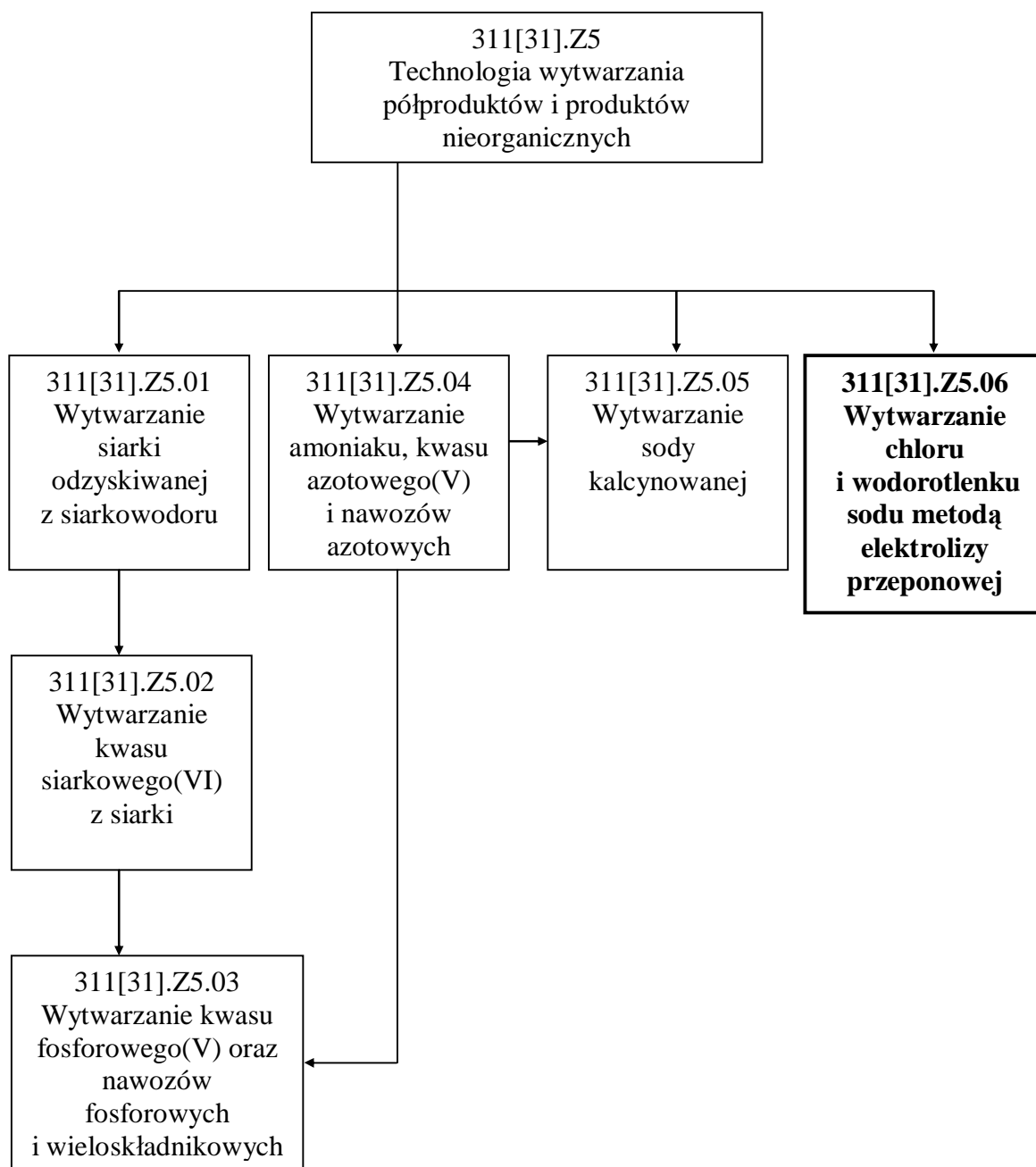
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o podstawowych warunkach prowadzenia procesu wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej; wykorzystaniu podstawowych zasad technologicznych, a także ułatwi Ci analizę schematów instalacji technologicznych, projektowanie schematów ideowych produkcji, dokonanie oceny właściwości niebezpiecznych substancji i wynikających z nich zagrożeń.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia, jakie powinieneś ukształtować w wyniku procesu kształcenia,
- materiał nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości o wybranych technologiach, pytania sprawdzające wiedzę potrzebną do wykonania ćwiczeń, ćwiczenia, sprawdzian postępów, który umożliwi Ci sprawdzenie poziomu wiedzy po wykonaniu ćwiczeń,
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie Twoich wiadomości i umiejętności opanowanych podczas realizacji programu jednostki modułowej,
- literaturę.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji, np. Kart charakterystyki substancji niebezpiecznych i preparatu niebezpiecznego, katalogów handlowych, opisów technologicznych,
- posługiwać się nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się podstawowymi pojęciami: proces elektrolizy, reakcje elektrodowe, standardowy potencjał rozkładowy, nad napięcie, prawa Faradaya, wydajność reakcji, prawo Nernsta,
- wykonywać obliczenia dotyczące procesu elektrolizy,
- zapisywać reakcje elektrodowe w procesie elektrolizy,
- stosować nazwy, symbole i jednostki miar różnych układów,
- określać wpływ czynników na przebieg reakcji chemicznej (temperatura, ciśnienie, stężenie, stopień rozdrobnienia reagentów),
- wskazać czynniki wpływające na równowagę podanej reakcji odwracalnej,
- określać wpływ heterogeniczności układu na jego termodynamiczne i kinetyczne właściwości,
- planować przebieg doświadczeń chemicznych,
- organizować stanowisko pracy laboratoryjnej zgodnie z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy,
- konstruować schematy ideowe z zastosowaniem typowych oznaczeń,
- stosować technikę komputerową w sporządzaniu schematów ideowych,
- podawać przykłady zastosowań zasad technologicznych i ich interpretację.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- określić zastosowanie chloru w syntezach związków chloroorganicznych,
- określić wskaźniki przebiegu procesu elektrolizy,
- objaśnić schemat ideowy produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej,
- scharakteryzować proces przygotowania roztworów NaCl do elektrolizy,
- zapisać i zinterpretować reakcje elektrodowe zachodzące podczas przeponowej elektrolizy roztworu NaCl,
- scharakteryzować budowę elektrolizera przeponowego,
- posłużyć się kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych do oceny toksyczności produktów przeponowej elektrolizy roztworu NaCl,
- posłużyć się procedurami zabezpieczania przed awariami w instalacjach elektrolizy,
- scharakteryzować procesy finalnej przeróbki produktów elektrolizy: chloru, wodoru, katolitu,
- określić wpływ wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej na stan środowiska,
- zastosować zasady bhp, ochrony przeciwpożarowej oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Proces elektrolizy roztworów NaCl

4.1.1. Materiał nauczania

Reakcje elektrodowe w procesie elektrolizy roztworów NaCl

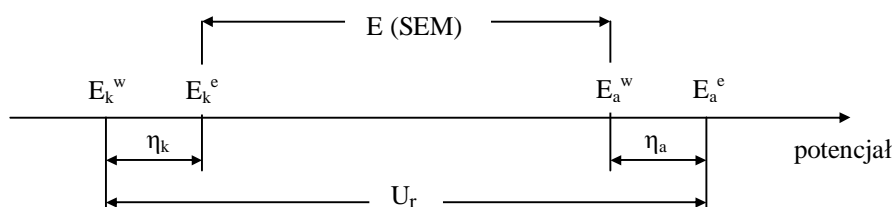
Elektroliza jest to zespół termodynamicznie wymuszonych, chemicznych procesów redoks, zachodzących na granicach faz: przewodnik metaliczny-przewodnik elektrolityczny w czasie przepływu prądu elektrycznego z zewnętrznego źródła przez układ przewodnik metaliczny-przewodnik elektrolityczny-przewodnik metaliczny.

Procesy chemiczne zachodzące podczas elektrolizy są uzależnione od składu roztworu i materiału elektrod.

Elektroliza przebiega tylko wówczas, gdy do elektrod jest przyłożone napięcie nie niższe od pewnej wartości charakterystycznej dla danego układu: przewodnik metaliczny-przewodnik elektrolityczny. Najmniejsze napięcie, jakie jest potrzebne do zapoczątkowania procesu elektrolizy nosi nazwę napięcia rozkładowego (potencjału rozkładowego U_r). Teoretycznie powinno być ono równe co do wartości sile elektromotorycznej ogniwa galwanicznego, w którym zachodzą procesy odwrotne w stosunku do reakcji przebiegających podczas elektrolizy. W praktyce wartość napięcia rozkładowego jest nieco wyższa od siły elektromotorycznej, niezbędna nadwyżka nosi nazwę nadnapięcia (nadenpotencjału η).

Napięcie przyłożone do elektrod elektrolizera wywołuje zmianę potencjałów obu elektrod w porównaniu z wartościami potencjałów elektrodowych E^e odpowiednich półogniw. Potencjał anody jest wyższy, a potencjał katody niższy od odpowiedniego potencjału elektrodowego

:



Najniższy potencjał anody, przy którym może zachodzić dany proces utlenienia anodowego, nosi nazwę potencjału wydzielania produktu reakcji anodowej (E_a^w) lub potencjału rozkładowego. Różnica między potencjałem elektrodowym E_a^e półogniwa, w którym przebiega proces anodowy i potencjałem wydzielania E_a^w jest nazywana nadnapięciem procesu anodowego η_a . Analogicznie potencjał wydzielania produktu reakcji katodowej E_k^w jest to najwyższy (najmniej ujemny) potencjał katody przy którym może zachodzić dany proces redukcji katodowej; nadnapięcie procesu katodowego η_k jest to różnica między potencjałem wydzielania E_k^w i potencjałem elektrodowym E_k^e półogniwa, w którym przebiega proces katodowy. Nadnapięcie elektrolizy stanowi sumę nadnapięcia procesu katodowego i nadnapięcia procesu anodowego:

$$\begin{aligned}\eta &= \eta_a + \eta_k \\ E_k^w &= E_k^e - \eta_k \\ E_a^w &= E_a^e + \eta_a\end{aligned}$$

Dla roztworów jednomolowych potencjał elektrodowy E^c jest równy potencjałowi standardowemu E^0 (wartość stała, wyznaczona w warunkach standardowych: $T = 298 \text{ K}$, $p = 1013 \text{ hPa}$); charakterystyczna dla danej elektrody, odpowiadająca potencjałowi elektrody w roztworze o stężeniu jonów potencjałotwórczych równym jednościi). Wartość potencjału elektrodowego zmienia się w zależności od stężenia zgodnie z równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log c_m$$

gdzie:

- E – potencjał układu [V],
- E^0 – potencjał standardowy (normalny) danego układu [V],
- n – liczba elektronów wymienianych w reakcji elementarnej,
- c_m – stężenie kationu lub anionu [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

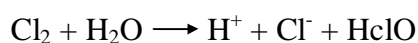
Wartość nadnapięcia zależy od materiału elektrod i stanu ich powierzchni, a także od temperatury (maleje ze wzrostem temperatury), stężenia elektrolitu i intensywności procesu. Jest ono szczególnie duże, gdy produktami elektrolizy są gazy.

Występowanie nadnapięcia powoduje zwiększenie zużycia energii potrzebnej do przeprowadzenia elektrolizy. W celu zmniejszenia rezystancji (oporu omowego) elektrolitu dobrze jest prowadzić elektrolizę w stężonych i gorących roztworach. W tym samym celu stosuje się elektrody o dużej powierzchni umieszczone względem siebie tak, by droga prądu przez elektrolit była możliwie krótka.

W przewidywaniach produktu reakcji elektrodowej należy się zawsze liczyć ze zmianami pH wywołanymi przez proces elektrodowy. W środowisku obojętnym, np. podczas elektrolizy wodnego roztworu NaCl, na anodzie powinien wydzielać się tlen ($E^w_{\text{O}_2} = 1,21 \text{ V}$), ponieważ $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$ (η_{Cl_2} jest minimalne). W pierwszych chwilach elektrolizy zachodzi proces:



który wywołuje zakwaszenie anolitu (roztworu wokół anody). W tych warunkach potencjał wydzielania tlenu gwałtownie wzrasta. Rozpoczyna się wydzielanie chloru, który sam częściowo reaguje z wodą, utrzymując kwaśny odczyn wokół anody:

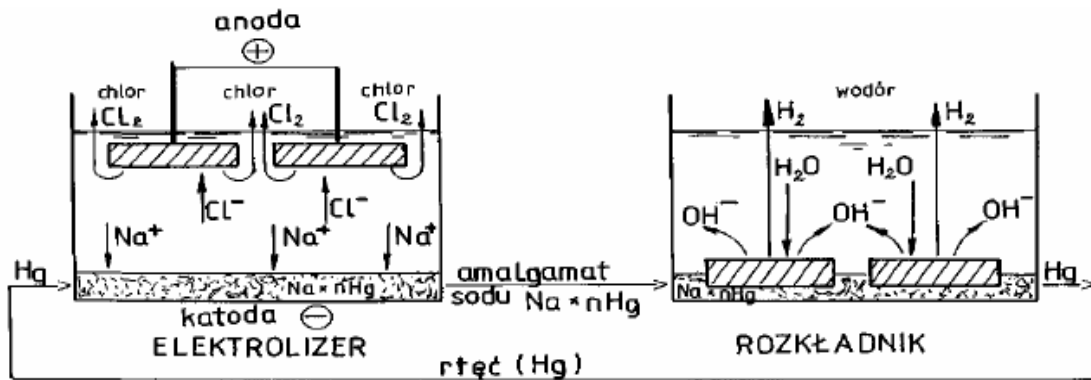


Przez elektrolizę stężonych roztworów chlorku sodu wytwarza się równocześnie chlor, roztwór wodorotlenku sodu i wodór, przy czym stosuje się trzy metody produkcji:

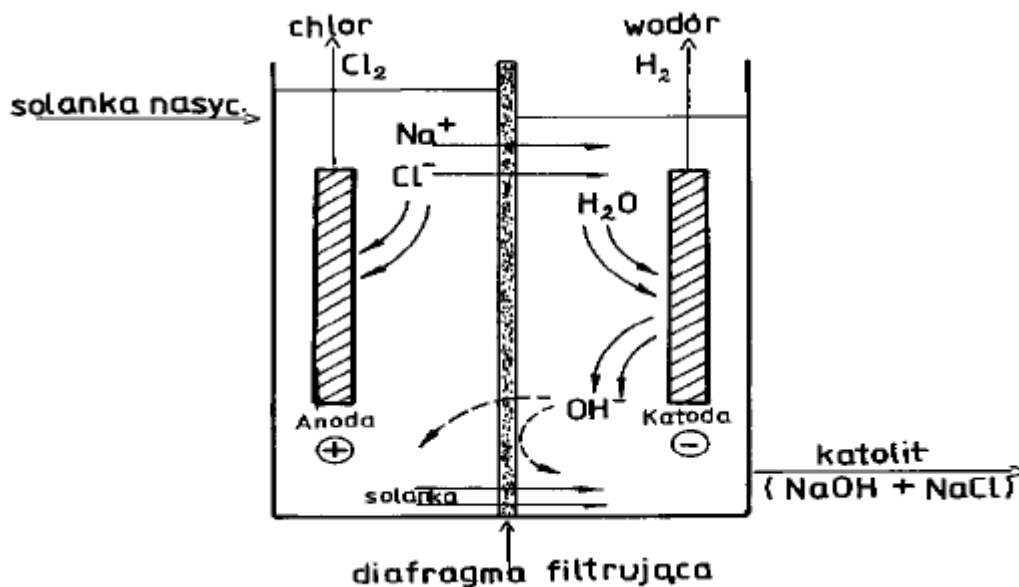
- proces przeponowy (1885 r.),
- proces rtęciowy (1892 r.),
- proces membranowy (1970 r.).

Każdy proces charakteryzuje się innym rozwiązaniem konstrukcyjnym elektrolizerów, a tym samym i innym sposobem wydzielania chloru wytworzonego na anodzie, a także innym sposobem oddzielania chloru od ługu sodowego i wodoru, wyprodukowanego bezpośrednio lub pośrednio na katodzie. Przedstawienie zasad eksploatacji poszczególnych elektrolizerów podają schematy (rys. 1, 2 i 3).

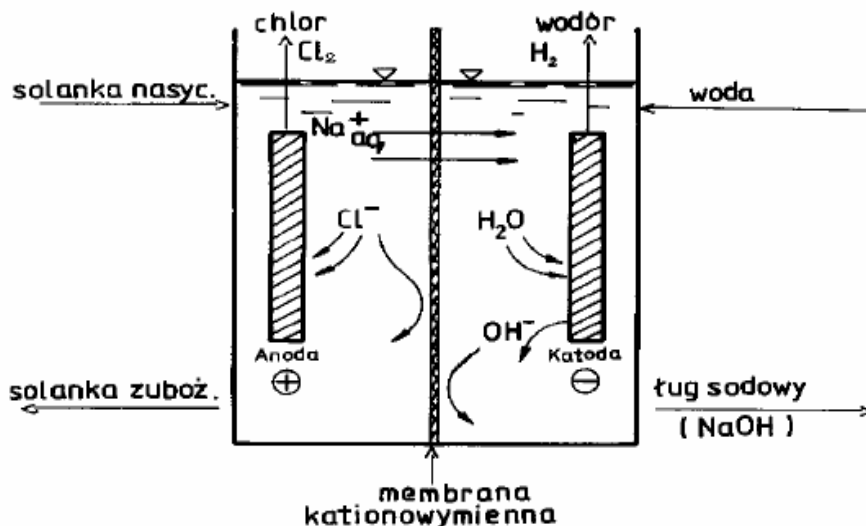
- Podstawowe reakcje w elektrolizie wodnego roztworu chlorku sodu to:
- na anodzie: jony chlorkowe są utleniane, tworząc chlor gazowy (Cl_2),
 - na katodzie: w elektrolizerach przeponowych i membranowych woda jest rozkładana tworząc wodór gazowy (H_2) i jony wodorotlenowe (OH^-), natomiast w procesie rtęciowym tworzy się amalgamat sodu ($\text{Na} \cdot n\text{Hg}$), który wyprowadzany jest z elektrolizera, a wodór i jony wodorotlenowe powstają w rozkładniku, w reakcji sodu zawartego w amalgamacie z wodą [1].



Rys. 1. Schemat zasady eksploatacji elektrolizera rtęciowego [1]



Rys. 2. Schemat eksploatacji elektrolizera przeponowego (diafragmowego) [1]



Rys. 3. Schemat zasady eksploatacji elektrolizera membranowego [1]

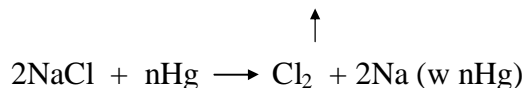
Reakcje chemiczne, przemiany fazowe oraz potencjały rozkładowe w warunkach elektrolizy przemysłowej wodnego roztworu chlorku sodu w procesach: rtęciowym, przeponowym i membranowym przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Reakcje przebiegające w elektrolizerach: rtęciowym, przeponowym i membranowym [1]

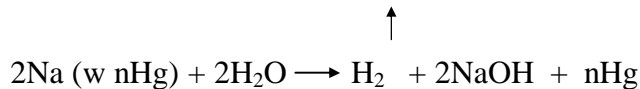
Strefa	Reakcje chemiczne; przemiany fazowe	Zakres pH	Potencjał rozkładowy* [V]
Anoda	Elektrolizer rtęciowy, przeponowy, membranowy		
	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$ $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $6\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 \uparrow + 6\text{e}^-$	powyżej 7 powyżej 7	+1,359 +1,229 +0,401
Anolit	$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$ $\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{aq})}$ $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$ $\text{HClO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $\text{ClO}^- + 2\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{HCl}$ $2\text{ClO}^- + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$ $2\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2 \uparrow$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow$	powyżej 4 5,9-6,3 6,3-6,7	
Katoda rtęciowa	Elektrolizer rtęciowy		
	$2\text{Na}^+ + \text{nHg} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na (w nHg)}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$		-1,77 -0,828
Rozkładacz amalgamatu	$2\text{Na (w nHg)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{nHg}$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow$		
Katoda stalowa	Elektrolizer przeponowy i membranowy		
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$		-0,828
Katolit	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow$		

* w warunkach elektrolizy przemysłowej

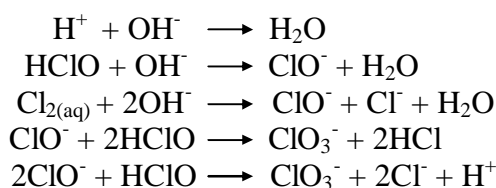
Reakcja sumaryczna elektrolizera rtęciowego:



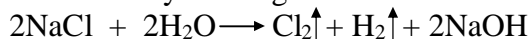
Reakcja sumaryczna rozkładacza amalgamatu:



Reakcje przebiegające w diafragmie elektrolizera przeponowego:



Reakcja sumaryczna procesu elektrolizy wodnego roztworu NaCl:



Zasada elektrolizy przeponowej

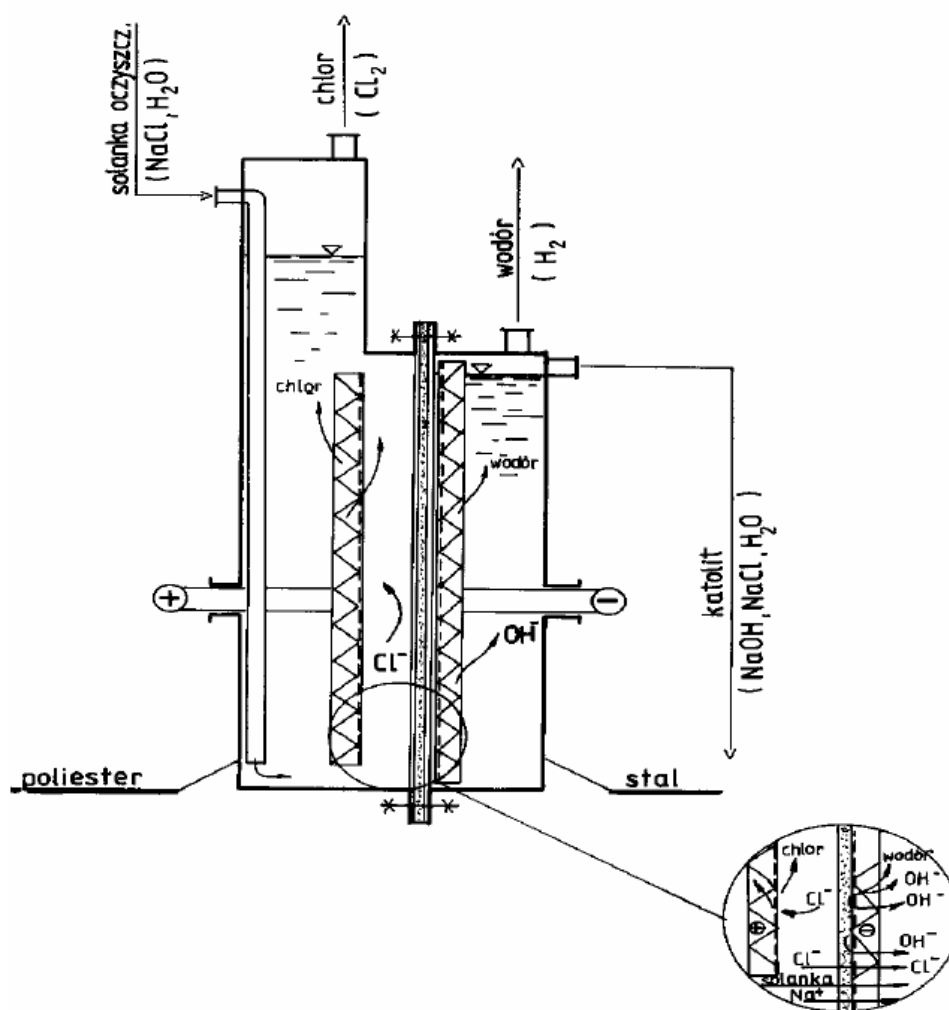
Proces przeponowy został opracowany w latach osiemdziesiątych XIX wieku w USA i był pierwszym przemysłowym procesem produkcji chloru i ługu sodowego z solanki. W Ameryce Północnej elektroliza przeponowa jest ciągle podstawową technologią i stanowi około 70% całej produkcji chloru w USA, w Polsce stosowana jest w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy oraz w Zakładach Azotowych „Anwil” we Włocławku.

Proces przeponowy różni się od rtęciowego tym, że wszystkie reakcje zachodzą w obrębie jednego urządzenia, a roztwór wypełniający z elektrolizera zawiera zarówno sól, jak i ług sodowy. Przeponę stosuje się celem oddzielenia chloru wydzielającego się na anodzie oraz wodoru i ługu sodowego wytwarzanego bezpośrednio na katodzie. Bez oddzielającej te produkty przepony wodór i chlor wszedłby natychmiast w reakcję ze sobą, groząc eksplozją elektrolizera, a ług sodowy i chlor – w reakcję tworząc, chloran(I) sodu (NaClO) i powstający w reakcji następczej chloran(V) sodu (NaClO₃).

Przepona jest zwykle wykonana z włókna azbestowego z dodatkiem siarczanu(VI) baru, a ostatnio z dodatkiem włókna teflonowego i oddziela solankę znajdującą się w komorze anodowej (anolit) od zawierającego ług sodowy katolitu (znajdującego się w komorze katodowej). Przepona umieszczona na siatce stalowej nie hamuje przepływu prądu elektrycznego i strumienia solanki poddawanej elektrolizie i przepływającej od anody do katody. Oczyszczona solanka wchodzi do przestrzeni anodowej i przenika, przesącza się powoli przez przeponę, do komory katodowej (rys. 2). Szybkość przenikania jest regulowana przez utrzymywanie wyższego poziomu cieczy w przestrzeni anodowej dla wytworzenia dokładnie regulowanego ciśnienia hydrostatycznego anolitu. Szybkość przenikania jest określona jako kompromis między niską szybkością przepływu solanki, przy której wytwarzałoby się żądane wysokie stężenie ługu sodowego w katolicie, a wysoką szybkością przepływu solanki dla ograniczenia migracji wstecznej jonów OH⁻ z katolitu do anolitu, która obniża wydajność prądową (najmniejsza nawet ilość jonów OH⁻ obniża wydajność prądową procesu). Szybkość przesączenia się solanki przez diafragmę dobiera się tak, aby 50% chlorku sodu zawartego w solance zasilającej uległo przemianie

do wodorotlenku sodu, a pozostała ilość NaCl (też 50%) pozostała nieprzereagowana w procesie elektrolizy (zasada umiaru technologicznego). Nasycona solanka (ok. 25% NaCl) przepływa powoli przez elektrolizer, gdzie jest rozkładana w procesie elektrolizy do około 50% swojego pierwotnego stężenia (jest to tzw. stopień przemiany solanki, który wynosi ok. 50%) w porównaniu z 16% rozkładem soli w elektrolizerach rtęciowych. Ciepło wytwarzające się podczas przepływu prądu stałego przez elektrolizer przeponowy podnosi temperaturę roboczą roztworu elektrolitu do 80-99°C [1].

Schemat działania elektrolizera przeponowego przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Schemat działania elektrolizera przeponowego [1]

Obecnie najbardziej obiecująca i najszybciej rozwijająca się technika produkcji chloru i alkaliów to metoda membranowa, która bez wątplenia zastąpi zarówno metodę rtęciową, jak i przeponową. Można to wywnioskować z faktu, że od roku 1987 praktycznie 100% nowo wybudowanych instalacji chloro-alkalicznych stosuje proces membranowy. Wymiana istniejących elektrolizerów rtęciowych i przeponowych na membranowe zachodzi powoli ze względu na dużą trwałość dotychczas stosowanych elektrolizerów oraz na wysokie koszty kapitałowe takiej wymiany.

W procesie tym anoda i katoda są oddzielone przez nieprzepuszczającą wody, lecz przewodzącą uwodnione jony membranę (rys. 3). Solanka przepływa przez przestrzeń anodową, w której jony chlorkowe są utleniane do chloru gazowego. Uwodnione jony sodu

migrują przez membranę do przestrzeni katodowej, przez którą przepływa roztwór wodorotlenku sodu.

Materiałem katodowym stosowanym w elektrolizerach membranowych jest albo stal nierdzewna, albo nikiel. Katody są najczęściej pokrywane powłoką aktywną – katalizatorem procesu wydzielania wodoru.

Jako anody stosowane są jedynie aktywowane elektrody tytanowe z powłoką typu $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ lub $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$.

Membrany stosowane w przemyśle chloro-alkalicznym są jonoselektywnymi membranami kationowymiennymi, zwykle wykonane z polimerów, tak zwanych perfluorowanych.

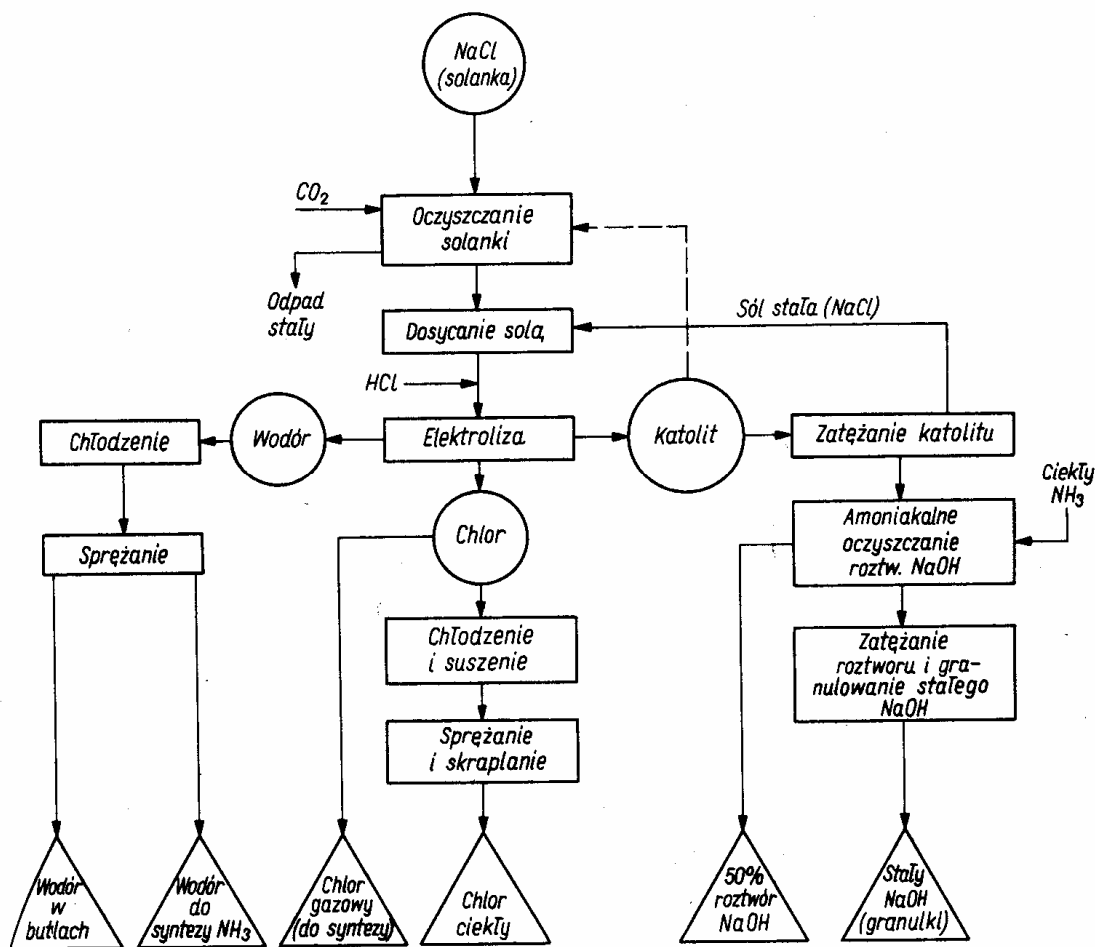
Schemat ideowy wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej

Główną zaletą metody przeponowej jest możliwość dostarczania do zakładu nie soli stałej lecz solanki. Mankamentem tradycyjnej wersji tej metody jest uzyskiwanie ługu sodowego zanieczyszczonego chlorkiem sodu i chloranem(I) sodu. Zmniejszenie ilości tego rodzaju zanieczyszczeń, a nawet prawie całkowite wyeliminowanie jest realizowane w metodzie przeponowej zmodyfikowanej. W metodzie tej oczyszczanie 50-procentowego roztworu wodorotlenku sodu, głównie od chlorku i chloranu(I) sodu, przeprowadza się przez ekstrakcję cieplym amoniakiem.

W metodzie przeponowej, służącej do otrzymywania chloru i wodoru oraz oczyszczonego ługu sodowego, wyróżnia się następujące etapy procesu elektrolizy:

- 1) przygotowanie i oczyszczanie solanki,
- 2) elektroliza solanki,
- 3) otrzymywanie, osuszanie i skraplanie chloru,
- 4) otrzymywanie i zateżanie ługu sodowego.

Schemat ideowy produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej przedstawia rysunek 5.



Rys 5. Schemat ideowy produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej [4]

Przygotowanie wodnego roztworu NaCl do procesu elektrolizy

Solanka jest zwykle wytwarzana przez rozpuszczenie świeżej soli w wodzie i doprowadzana do zakładu z kopalni soli rurociągiem, podobnie jak w fabrykach sody.

Podstawowym jej surowcem jest zazwyczaj sól stała: sól kamienna, sól z odparowania wody morskiej lub sól odparowywana próżniowo z oczyszczonej solanki kopalnianej.

Solanka do zasilania elektrolizera powinna mieć stężenie 310 g NaCl/dm^3 , temperaturę ok. 55°C . Nie może ona zawierać jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} . Jony SO_4^{2-} mogłyby ulegać wtórnej reakcji anodowej z wodą. Jeżeli w solance występują jony amonowe, to trzeba je usunąć, działając w procesie oczyszczania chlorem, ponieważ w trakcie elektrolizy z amoniaku i chloru powstaje wybuchowy trójchlorek azotu – NCl_3 [4].

Proces oczyszczania solanki w technologii przeponowej obejmuje tylko etap wstępny – chemiczny. Solanka jest oczyszczana za pomocą zawracanego z elektrolizy katolitu (linia przerywana na rys. 5). Czynnikiem oczyszczającym jest również roztwór węglanu sodu otrzymywany w wyniku działania dwutlenku węgla na katolit. W trakcie oczyszczania przebiegają reakcje, w wyniku których jony Mg^{2+} i Ca^{2+} wytrącają się w postaci węglanów, a jony żelaza (i innych metali: tytanu, molibdenu, niklu, chromu, wanadu, wolframu) – w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Sposobem uniknięcia zawartości szkodliwych soli metali jest postawienie odpowiednich wymagań w specyfikacji dotyczącej zakupu i transportu soli.

Ilość siarczany(VI) sodu jest regulowana na drodze chemicznej przez wprowadzanie roztworu strącającego siarczany, tj. chlorku wapnia, CaCl_2 albo baru, BaCl_2 . Celem tej

operacji jest usunięcie nadmiaru jonów siarczanowych(VI) drogą strącania siarczanu(VI) wapnia (CaSO_4) lub siarczanu(VI) baru (BaSO_4). Strącanie siarczanu(VI) baru może przebiegać równocześnie ze strącaniem węgla wapnia i wodorotlenku magnezu, podczas gdy strącanie siarczanu(VI) wapnia wymaga oddzielnego urządzenia i powinno poprzedzać pozostałe procesy chemiczne.

W przypadku zbyt dużego stężenia soli magnezowych, a w konsekwencji utrudnionej dekantacji wydzielonego osadu, stosuje się flokulanty, co ułatwia dekantację osadu. Po dekantacji przeprowadza się filtrację, aby usunąć z oczyszczonej solanki unoszącą się jeszcze zawiesinę. W tym celu stosuje się filtry żwirowo-piaskowe. Przezroczystą solankę z filtrów dosyca się chlorkiem sodu wytrąconym podczas zateżnienia katolitu oraz zakwasza za pomocą kwasu solnego do $\text{pH} = 4\text{--}5$. Zakwaszenie pozwala zmniejszyć zużycie materiału anody, ilość osadów odkładających się na katodzie oraz zawartość chloru w katolicie opuszczającym elektrolizer.

Oczyszczona solanka dozowana do elektrolizerów powinna zawierać: $\text{Ca}^{2+} < 2 \text{ mg/dm}^3$ (podawana jest także wartość wynosząca $< 4 \text{ mg/dm}^3$), $\text{Mg}^{2+} < 1 \text{ mg/dm}^3$, $\text{SO}_4^{2-} < 5 \text{ g/dm}^3$. Niekiedy podaje się łączny, dopuszczalny dla jonów wapnia i magnezu poziom zanieczyszczeń wynoszący $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < 4 \text{ mg/dm}^3$, przy zawartości jonów magnezu nie więcej niż $\text{Mg}^{2+} < 1 \text{ mg/dm}^3$.

W procesie przygotowywania solanki do elektrolizy korzystnie jest połączyć operację ługowania soli w podziemnym złożu ze wstępnym oczyszczaniem otrzymanej solanki. Proces polega na wprowadzaniu roztworu odczynników strącających zanieczyszczenia, tj. roztwór zawierający wodorotlenek sodu i węgiel sodu (może być też dodatek chlorku baru) w odpowiednich ilościach do złoża soli, zamiast czystej wody (zasada najlepszego wykorzystania surowców i energii). Efektem tego jest możliwość zmniejszenia poziomu tych zanieczyszczeń w solance o około 90% pierwotnej ich ilości, a co za tym idzie zmniejszenia ilości odpadów pochodzących z oczyszczania solanki przed elektrolizą [1].

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaki proces nazywamy elektrolizą?
2. Jakie reakcje redukcji i utleniania zachodzą na elektrodach: katodzie i anodzie podczas elektrolizy roztworów NaCl metodą przeponową?
3. Jaka jest zależność między standardowym potencjałem rozkładowym a produktami reakcji elektrolizy?
4. Jaką wielkość nazywamy nadnapięciem?
5. Jakie materiały są stosowane jako elektrody w elektrolizie roztworów NaCl?
6. Jak materiał elektrody wpływa na rodzaj produktów elektrolizy?
7. Dlaczego stosuje się przeponową metodę elektrolizy roztworów chlorku sodu?
8. Jaka jest zasada działania przepony?
9. Jakie etapy produkcji wodorotlenku sodu z solanki wyróżnia się w metodzie elektrolitycznej?
10. Jakie produkty otrzymuje się w procesie elektrolizy przeponowej solanki?
11. Jakie zanieczyszczenia solanki powinny być usunięte w procesie jej przygotowania do elektrolizy?
12. Jakie zasady technologiczne są wykorzystywane w procesach przygotowania solanki?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zapisz równania reakcji elektrodowych przebiegających podczas elektrolizy roztworów wodnych na elektrodach platynowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) wyszukać w tabelach wartości odpowiednich standardowych potencjałów rozkładowych i ustalić produkty elektrolizy,
- 2) zapisać równania reakcji elektrodowych przebiegających podczas elektrolizy wody, wodnych roztworów: HCl, CuCl₂, H₂SO₄, AgNO₃, NaCl, NaOH i CH₃COOH.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- poradniki i kalendarze chemiczne zawierające tabele standardowych potencjałów rozkładowych,
- podręcznik chemii rozdział: elektroliza,
- materiał nauczania punkt 4.1.1,
- literatura rozdział 6.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź elektrolizę roztworu NaCl na elektrodach platynowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przygotować stanowisko pracy zgodnie z zasadami bhp,
- 2) przygotować elektrolizer do pracy zgodnie z instrukcją jego użytkowania,
- 3) przygotować odczynniki i roztwory do elektrolizy i identyfikacji produktów,
- 4) przeprowadzić proces elektrolizy:
 - napełnić aparat Hoffmanna roztworem NaCl (przez część środkową aparatu, przy zamkniętych kranikach),
 - wkropić do roztworu ok. 10 kropeł fenoloftaleiny,
 - podłączyć źródło prądu stałego do obu elektrod elektrolizera,
 - prowadzić elektrolizę do zebrania po ok. 10 cm³ gazu w obu ramionach aparatu,
- 5) zidentyfikować produkty elektrolizy (pod wyciągiem):
 - a) w rurce połączonej z ujemnym biegunem:
 - napełnić odwróconą probówkę gazem znajdującym się w rurce,
 - bardzo ostrożnie zbliżyć do wylotu probówki zapalone łuczywko,
 - obserwować zmianę zabarwienia roztworu znajdującego się w rurce,
 - b) w rurce połączonej z dodatnim biegunem:
 - obserwować barwę gazu zebranego w drugim ramieniu aparatu,
 - zbliżyć zwitek waty do wylotu rurki, otworzyć kranik i zbadać zapach waty.
- 6) zapisać obserwacje, wnioski i zapisać równania reakcji elektrodowych,
- 7) sporządzić sprawozdanie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- elektrolizer Hoffmana,
- odczynniki do przeprowadzenia elektrolizy i identyfikacji jej produktów: 15% roztwór NaCl, fenoloftaleina, łuczywko, wata,
- Kalendarz chemiczny,
- Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych.

Ćwiczenie 3

Dokonaj analizy schematu ideowego produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) na podstawie schematu ideowego ustalić etapy produkcji wodorotlenku sodu i chloru metodą elektrolizy przeponowej,
- 2) ustalić produkty elektrolizy przeponowej i ich formy handlowe,
- 3) podać przykłady zastosowań produktów otrzymywanych podczas produkcji Cl_2 i NaOH metodą elektrolizy przeponowej w przemyśle, syntezie chemicznej,
- 4) zapisać sposób oczyszczania solanki przed procesem elektrolizy, porównać z oczyszczaniem solanki w produkcji sody kalcynowanej,
- 5) zaprezentować wyniki swej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- schemat ideowy produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej,
- materiał nauczania p.4.1.1,
- literatura z rozdziału 6.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić zasadę procesu elektrolizy?
2) zapisać reakcje redukcji i utleniania zachodzące na elektrodach podczas elektrolizy wybranych soli, w tym wodnych roztworów NaCl?
3) zdefiniować pojęcia: standardowy potencjał rozkładowy, nadnapiecie?
4) uzasadnić różny przebieg elektrolizy w zależności od materiału katody?
5) wymienić etapy produkcji sody kaustycznej metodą elektrolityczną?
6) wymienić produkty procesu elektrolizy przeponowej?
7) scharakteryzować proces oczyszczania solanki do procesu elektrolizy?
8) wskazać przykłady wykorzystania zasad technologicznych w procesie oczyszczania solanki?

4.2. Wskaźniki przebiegu elektrolizy

4.2.1. Materiał nauczania

Współczynnik rozłożenia soli

Skład roztworu odbieranego z przestrzeni katodowej elektrolizera jest określony stężeniami NaOH (c_1 mol/dm³) i NaCl (c_2 mol/dm³). Aby określić, jaka część NaCl wprowadzonego do elektrolizera przekształca się w NaOH, wylicza się tzw. współczynnik rozłożenia soli φ , który jest definiowany następującym wzorem:

$$\varphi = \frac{c_2}{c_1+c_2}$$

Wydajność prądowa

Na podstawie prawa Faradaya można obliczyć teoretyczną masę substancji wydzielonej na elektrodzie przy przepłynięciu przez elektrolit określonego ładunku:

$$m_t = Q \cdot a = I \cdot t \cdot a = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n}$$

gdzie: Q – ładunek [A·h, A·s],

I – natężenie prądu [A],

t – czas trwania elektrolizy [h, s],

a – masa substancji wydzielona przez jednostkowy ładunek równy 1 A·h lub 1 A·s, na podstawie praw Faradaya:

$$a = \frac{M}{F \cdot n} \quad [\text{g/A}\cdot\text{s}, \text{kg/A}\cdot\text{h}],$$

M – masa molowa substancji reagującej na elektrodzie [g/mol]

n – ilość elektronów wymienianych na elektrodzie,

F – stała Faradaya, $F = 96500 \text{ A}\cdot\text{s/mol} = 26,8 \text{ A}\cdot\text{h/mol}$,

a – wynosi: dla chloru 1,323 g/A·h, dla wodorotlenku sodu 1,492 g/A·h, dla wodoru 0,0376 g/A·h.

Wyrażony w procentach stosunek masy danej substancji otrzymanej praktycznie m_p do masy wyliczonej teoretycznie m_t nazywamy wydajnością prądową elektrolizy W_p :

$$W_p = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\%$$

W procesie elektrolizy wodnych roztworów chlorku sodu otrzymuje się, jak wiadomo, wodorotlenek sodu, wodór i chlor. Wydajność prądową elektrolizy można liczyć

w odniesieniu do każdego z tych produktów. Najczęściej określa się wydajność prądową w odniesieniu do wodorotlenku sodu, gdyż bardzo łatwo można oznaczyć (miareczkowanie) jego zawartość w roztworze odbieranym z elektrolizera.

Wydajność energetyczna

Stożek wykorzystania energii elektrycznej w procesach elektrolizy wyraża się jako wydajność energetyczną elektrolizy W_e :

$$W_e = \frac{E_t}{E_p} \cdot 100\%$$

gdzie: E_t – ilość energii teoretycznie potrzebna,

E_p – ilość energii praktycznie zużyta.

Ilość energii wylicza się z wzoru:

$$E = R \cdot I^2 \cdot t = U \cdot I \cdot t = U \cdot Q$$
$$E = U \cdot Q$$

gdzie: R – rezystancja (opór omowy),

I – natężenie prądu,

t – czas,

U – napięcie,

Q – ładunek elektryczny.

Z ostatniego wzoru korzysta się często w obliczeniach teoretycznego zużycia energii elektrycznej w procesie elektrolizy. Uwzględniając

$$Q = \frac{m_t}{a}$$

otrzymujemy:

$$E_t = \frac{U_t \cdot m_t}{a} \quad \left[\text{kWh} = \frac{\text{kV} \cdot \text{kg}}{\text{kg/A} \cdot \text{h}} \right]$$

gdzie: U_t – teoretyczne napięcie rozkładowe elektrolitu.

Chcąc obliczyć rzeczywiste zużycie energii potrzebnej do wydzielenia masy danej substancji równej m_p [kg] – korzystamy z następującego wzoru:

$$E_p = \frac{U_p \cdot m_p}{a \cdot 0,01 W_p}$$

gdzie: U_p – rzeczywiste napięcie między elektrodami elektrolizera.

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie wskaźniki charakteryzują przebieg elektrolizy?
2. Jakie wzory należy stosować, aby obliczyć ilość produktów elektrolizy na podstawie prawa Faradaya?
3. Jakie wzory należy stosować, aby obliczyć wydajność prądową procesu elektrolizy?
4. Do czego służy obliczanie wydajności energetycznej procesu elektrolizy?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Wykonaj obliczenia z zastosowaniem praw elektrolizy.

Zadania do rozwiązania:

Zadanie 1

Prowadzono elektrolizę wodnego roztworu H_2SO_4 prądem o natężeniu 10 A. Jak długo powinna trwać elektroliza, aby powstały 2 dm^3 tlenu (warunki normalne)?

Zadanie 2

Jak długo powinna trwać elektroliza prądem o natężeniu 0,5 A, aby z 200 cm^3 roztworu CuSO_4 o stężeniu $0,6 \text{ mol/dm}^3$ wydzielić 10% zawartej w nim miedzi?

Zadanie 3

Jaka była wydajność prądowa elektrolizy roztworu CuSO_4 , jeżeli w ciągu 200 s przy przepływie prądu o natężeniu 2,6 A osadziło się 0,1 g metalicznej miedzi?

Zadanie 4

Oblicz masę miedzi wydzielonej na katodzie platynowej podczas elektrolizy wodnego roztworu CuSO_4 , prądem o natężeniu 3 A, w czasie 30 minut.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapisać równania reakcji elektrodowych,
- 2) zapisać wzory praw elektrolizy Faradaya,
- 3) wykonać obliczenia ilości produktów elektrolizy na podstawie podanych parametrów procesowych, czasu, natężenia prądu (zadanie 4),
- 4) obliczyć czas prowadzenia elektrolizy (zadanie 1, 2),
- 5) obliczyć wydajność prądową procesu elektrolizy (zadanie 3).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał p. 4.2.1,
- podręcznik chemii lub fizyki, dział elektroliza – prawa Faradaya,
- układ okresowy pierwiastków chemicznych,
- kalkulator.

Ćwiczenie 2

Oblicz wydajność procesu elektrolizy dla następujących przypadków:

1. W elektrolizerze do produkcji glinu z roztworu Al_2O_3 w kriolicie, przy natężeniu prądu 20 000 A, w ciągu doby otrzymano 145 kg glinu.
2. W czasie 24 godzin elektrolizy roztworu chlorku sodu, przy natężeniu 15500 A otrzymano 4200 dm^3 łągu zawierającego 125 g/dm^3 NaOH.
3. Podczas elektrolizy kwaśnego roztworu soli cynku na katodzie przebiegają dwa równoczesne procesy: wydzielanie cynku i wodoru. Po przepuszczeniu ładunku 2 F przez taki roztwór stwierdzono, że przyrost masy katody wyniósł 52 g.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapisać równania reakcji elektrodowych,
- 2) zapisać wzory praw elektrolizy i wzór na wydajność prądową elektrolizy,
- 3) obliczyć wydajność prądową procesu elektrolizy przy podanych warunkach, i natężeniu prądu oraz ilości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania p. 4.2.1,
- Molenda J.: Technologia chemiczna (rozdział: Procesy elektrochemiczne),
- kalkulator.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

- 1) określić wskaźniki charakteryzujące przebieg elektrolizy?
- 2) wykonać obliczenia na podstawie praw Faradaya?
- 3) obliczyć wydajność prądową procesu elektrolizy?

Tak **Nie**

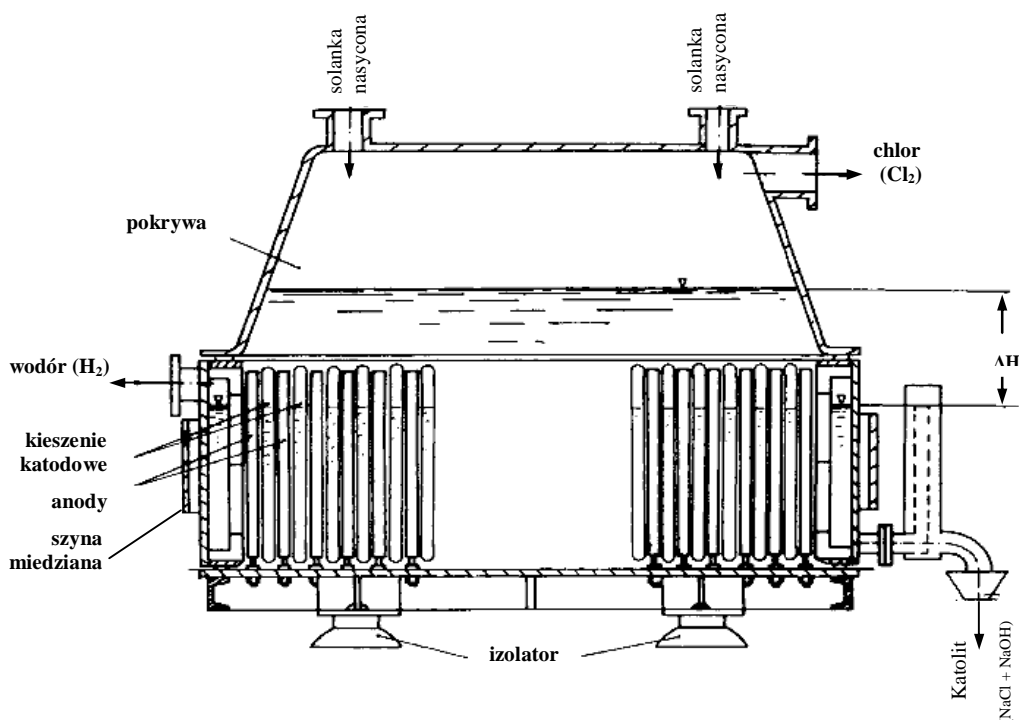
.. ..
.. ..
.. ..

4.3. Prowadzenie elektrolizy

4.3.1. Materiał nauczania

Budowa elektrolizera przeponowego

W Polsce eksploatowane są dwa typy elektrolizerów przeponowych (diafragmowych): „MDC-55” produkcji firmy Diamond Shamrock i jego polski odpowiednik „MK-55” oraz całkowicie polska konstrukcja: „Polel 30/50 kA”. Elektrolizery „MK-55” i „Polel 30/50 kA” wytwarzane są przez P. P. Metalchem-Kościan i oparte są na najbardziej rozpowszechnionej obecnie konstrukcji elektrolizerów przeponowych, to jest elektrolizerów typu Hookera z pionowym ułożeniem elektrod. Typowy, nowoczesny elektrolizer przeponowy składa się z szeregu na przemian ustawionych anod i komór katody (rysunek 6). Istotną zaletą tych elektrolizerów jest zwarta budowa, lecz wadą ich jest pionowe ułożenie diafragmy, którą stanowi osadzona na siatce stalowej, będącej katodą, warstwa mieszaniny włókien azbestu i modyfikatora. Takie ułożenie diafragmy powoduje, że jej osadzanie możliwe jest jedynie metodą próżniową z zawiesiny włókien, zwanej „pulpą”. Zasadniczym problemem technologicznym jest przy tym równomierność grubości diafragmy oraz równomierność rozkładu gęstości prądu na całej powierzchni katody [1].



Rys. 6. Elektrolizer przeponowy (diafragmowy) typu Hookera po zmontowaniu do

Charakterystyka katody

Część robocza katody, na której zachodzi wydzielanie wodoru, wykonana jest z gęsto tkanej siatki ze stali niskowęglowej w postaci szeregu wąskich komór, tzw. kieszeni katodowych o szerokości ok. 30 mm i wysokości ok. 800 mm. Siatkę katodową wykonuje się z drutu o średnicy ok. 2,3 mm, stosując wymiary oczka ok. 1,9×1,9 mm i poddaje zgmiotowi na prasie. Prąd do kieszeni jest doprowadzany z pobocznic wykonanych z grubej blachy stalowej z odpowiednimi otworami, do których przyspawane są na całym obwodzie końce kieszeni. Pobocznic natomiast przyspawane są od góry i od dołu do kołnierzy, do których prąd

dopływa z blach stalowych wzdłużnych, stanowiących ścianki boczne elektrolizera. Ścianki te są połączone metodą wybuchową z szynami miedzianymi, które doprowadzają prąd elektryczny do elektrolizera.

Sumaryczna powierzchnia robocza katod jest dość znaczna i wynosi ok. 20 m² w przypadku elektrolizerów Polel oraz ok. 55 m² w przypadku MK-55. Równomierność rozkładu gęstości prądu w obrębie siatek katodowych nie jest idealna, ze względu na spadki napięcia w elementach konstrukcyjnych, przez które zasilane są kieszenie katodowe.

Wszystkie elektrolizery przeponowe wytwarzają roztwór, który zawiera około 11% wag. ługu sodowego oraz 18% wag. chlorku sodu (równomolowe stężenie NaCl i NaOH). Roztwór ten jest odparowywany do ok. 50% NaOH (wag.), przy którym to stężeniu cała sól, z wyjątkiem resztkowego 1,0÷1,5% wag., wykryształizowuje i wypada jako tak zwana sól wypadowa. Wytwarzana sól jest bardzo czysta i zwykle jest stosowana do dosycania solanki zubożonej (zasada najlepszego wykorzystania surowców). Ten wysokiej jakości chlorek sodu jest czasem stosowany jako surowiec do procesu rtęciowego lub membranowego.

Charakterystyka anod

W okresie, gdy stosowane były anody grafitowe, przepona stawała się niezdolna do działania po 90÷100 dniach w wyniku jej zatykania przez cząsteczki grafitu oraz nierozpuszczalne związki wapnia i magnezu. Osypujący się grafit powoduje zatykanie się diafragm, które stopniowo stają się nieprzepuszczalne dla solanki, a ponadto następuje przyspieszony wzrost ich oporności elektrycznej. Ze względu na zdecydowanie niższe gęstości prądu stosowane w elektrolizie diafragmowej (DAmaks. = 2,5 kA/m²) konstrukcja anod jest nieco inna niż w elektrolizerach rtęciowych. Konstrukcja ta jest „lżejsza”. Obecnie wszystkie instalacje w Unii Europejskiej stosują anody metalowe, tytanowe pokryte powłoką tlenkową rutenowo-tytanową (tzw. stałowymiarowe), a trwałość przepony przekracza okres 1 roku.

Stosowanie elektrod stałowymiarowych (DSA) najnowszych generacji umożliwia wydłużenie, do ok. 10 lat (żywołność anod DSA przy obciążeniu do 2,5 kA/m²), międzyremontowego okresu pracy elektrolizerów diafragmowych.

Charakterystyka diafragm (przepon)

Właściwy rozdział gazowych produktów elektrolizy oraz maksymalne ograniczenie przenikania jonów hydroksylowych z przestrzeni katodowej do anodowej w przepływowym elektrolizerze diafragmowym do produkcji chloru i wodorotlenku sodu osiąga się przez stworzenie odpowiednich warunków hydrodynamicznych przepływu solanki przez diafragmę. Diafragmą jest spieczona warstwa krótko- i długowłóknistego azbestu chryzotylowego Mg₆[(OH)₈Si₄O₁₀]-4H₂O, osadzona na stalowej siatce, która stanowi katodę elektrolizera.

Diafragmy azbestowe mają wiele wad, które powodują pogarszanie się warunków wymiany masy w czasie elektrolizy. Jednym z podstawowych problemów techniczno-ekonomicznych procesu elektrolizy jest stosunkowo szybki spadek przepuszczalności diafragm, stopniowy wzrost oporności elektrycznej i konieczność wymiany diafragm po upływie około roku eksploatacji. Ponadto diafragmy wykazują tendencję do pęcznienia podczas elektrolizy. Zjawisko to ma decydujący wpływ na jakość produktów elektrolizy i ekonomikę procesu, zwłaszcza w wypadku nowoczesnych elektrolizerów wyposażonych w aktywowane anody tytanowe (anody DSA), charakteryzujących się zwartą budową i małą odległością międzyelektrodową (w takich elektrolizerach stosuje się intensywne warunki prądowe), co wymagało opracowania diafragm charakteryzujących się minimalnym pęcznieniem; opracowano diafragmy modyfikowane teflonem.

Problem ten w pewnym stopniu rozwiązują tzw. modyfikowane diafragmy azbestowe, zwane także polimerowo-azbestowymi, otrzymywane głównie metodą opracowaną przez firmę Diamond Shamrock, Inc. (USA). Metoda ta polega na próżniowym osadzaniu na siatkach katodowych mieszaniny włókien azbestowych i termoplastycznego polimeru,

głównie politetrafluoroetylen (PTFE) o handlowej nazwie teflon lub tarflen i ich termicznej obróbce. Dużo uwagi poświęca się jakości azbestów, a w szczególności azbestów amfibolowych, które są bardziej kwasoodporne niż azbest chryzotylowy, powszechnie stosowany do sporządzania diafragm.

Wprawdzie wzmacnianie diafragm polimerem i poprawianie ich właściwości różnymi dodatkami w znacznym stopniu zmniejsza ryzyko pęcznienia, to jednak całkowicie go nie eliminuje, a także nie zapobiega zmianom strukturalnym wewnątrz diafragmy podczas eksploatacji. Zmiany te zachodzą w wyniku wytrącania się trudno rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu, gromadzących się głównie w przykatodowej, alkalicznej strefie diafragmy. Stąd też prace badawcze nad podniesieniem jakości diafragm azbestowych zmagają się z poprawą ich struktury i zwiększeniem stabilności w czasie eksploatacji. Interesującą koncepcją jest strefowe zróżnicowanie czynnej porowatości wskrośnej diafragmy, tj. w kierunku przepływu roztworu elektrolitu (w ten sposób ogranicza się dostęp zanieczyszczeń naniesionych przez roztwór do wnętrza porów oraz ułatwia odpływ związków wytrącających się w diafragmie podczas elektrolizy).

Dzięki zastosowaniu diafragm, w których rozmiary porów są coraz większe zgodnie ze zwiększającymi się rozmiarami cząstek wytrącających się z zanieczyszczeń w czasie przepływu roztworu, mniejsza jest możliwość osadzania się trudno rozpuszczalnych związków wewnątrz porów. Następuje wydłużenie się okresów międzyremontowych wskutek zwiększonej żywotności diafragm, poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu elektrolizy i zmniejszenie, bardzo istotnego ze względów ekologicznych, zużycia azbestu.

Ze względu na potencjalne narażenie pracowników na azbest oraz jego przedostawanie się do środowiska czynione są starania zmierzające do zastąpienia azbestu innym materiałem na przepony.

Rozwój przepon bezazbestowych rozpoczął się w połowie lat osiemdziesiątych XX wieku i są one obecnie z powodzeniem stosowane przez niektóre firmy. We wszystkich przeponach bezazbestowych stosowany jest taki sam materiał podstawowy, mianowicie polimer fluorowęglowy, głównie PTFE (Teflon®). Różnice występują w stosowanych wypełniaczach oraz sposobie obróbki i nakładania hydrofobowych włókien PTFE w celu utworzenia przepuszczalnej i hydrofilowej przepony.

Wobec tych proekologicznych działań zmierzających do ograniczenia, a w przyszłości całkowitego wyeliminowania, stosowania azbestu w przemyśle, są prowadzone prace nad diafragmami bezazbestowymi. Jedną z propozycji były diafragmy mikroporowate wykonane z porowatej folii teflonowej. Jednak nie były one stosowane, głównie ze względu na ich hydrofobowość.

Duże nadzieje wiąże się z diafragmami polimerowo-ceramicznymi Polyramix firmy OxyTech Systems, Inc. (USA). Są one już w fazie wdrażania przemysłowego. Wytwarza się je z mieszaniny włóknistego polimeru fluorowęglowego i tlenku metalu podgrupy tytanu. Za najbardziej odpowiednie surowce uważa się dwutlenek cyrkonu i PTFE (teflon). Do zawiesiny włókien dodaje się jeszcze zagęszczacza, np. gumy ksantanowej, w celu zwiększenia stopnia przylegania świeżo nałożonej warstwy włókien do siatki katodowej. Jednak gęstość tych diafragm jest ok. dwukrotnie większa niż azbestowych, a koszt ok. 10-krotnie większy. Zaletą diafragm polimerowo-ceramicznych jest duża żywotność oceniana na minimum 3 lata nieprzerwanej eksploatacji, z możliwością kilkakrotnej regeneracji, dzięki czemu sumaryczna żywotność może wynieść ok. 10 lat (dzięki dużej chemoodporności można stosować każde warunki procesu ługowania zanieczyszczeń, co w wypadku azbestu reaktywnego w stosunku do kwaśnego środowiska nie byłoby możliwe, bo prowadziłyby do zniszczenia diafragmy – ograniczeniem jest tylko odporność stalowych siatek katodowych na korozję w roztworze ługującym). Duża chemoodporność tych diafragm sprawia, że są odporne na znaczne zmiany obciążenia prądowego, a nawet

na wyłączenia prądu, szkodliwe w wypadku diafragm azbestowych. Diafragmy Polyramix wykonuje się w analogiczny sposób jak diafragmy azbestopolimerowe i w tych samych urządzeniach. Jedynym dodatkowym zabiegiem jest nadanie składnikom diafragmy polimerowo-ceramicznej odpowiedniej zwilżalności. Przemywa się więc je wodnym roztworem n-butanolu o stężeniu wynoszącym ok. 6% (przed włączeniem elektrolizera do eksploatacji oraz po każdym dłuższym postoju).

Interesującą propozycją są diafragmy bezazbestowe, opracowane przez firmę PPG Industries, Inc. (USA), które w pewnym stopniu łączą cechy diafragm anizotropowych i polimerowo-ceramicznych. Diafragma Tephram składa się z mieszaniny drobno- i grubowłóknistego teflonu. Od strony anolitu pokrywa się ją cienką warstwą chemoodpornego granulatu nieorganicznego, stanowiącego najprawdopodobniej związku metali podgrupy tytanu. Do włókien teflonowych, przed procesem ich nakładania, jest dodawana substancja jonoselektywna, powodująca polepszenie zwilżalności diafragmy. Koszt diafragmy Tephram jest ponad 4-krotnie większy niż diafragmy polimerowo-azbestowej, a żywotność wynosi ponad 3 lata.

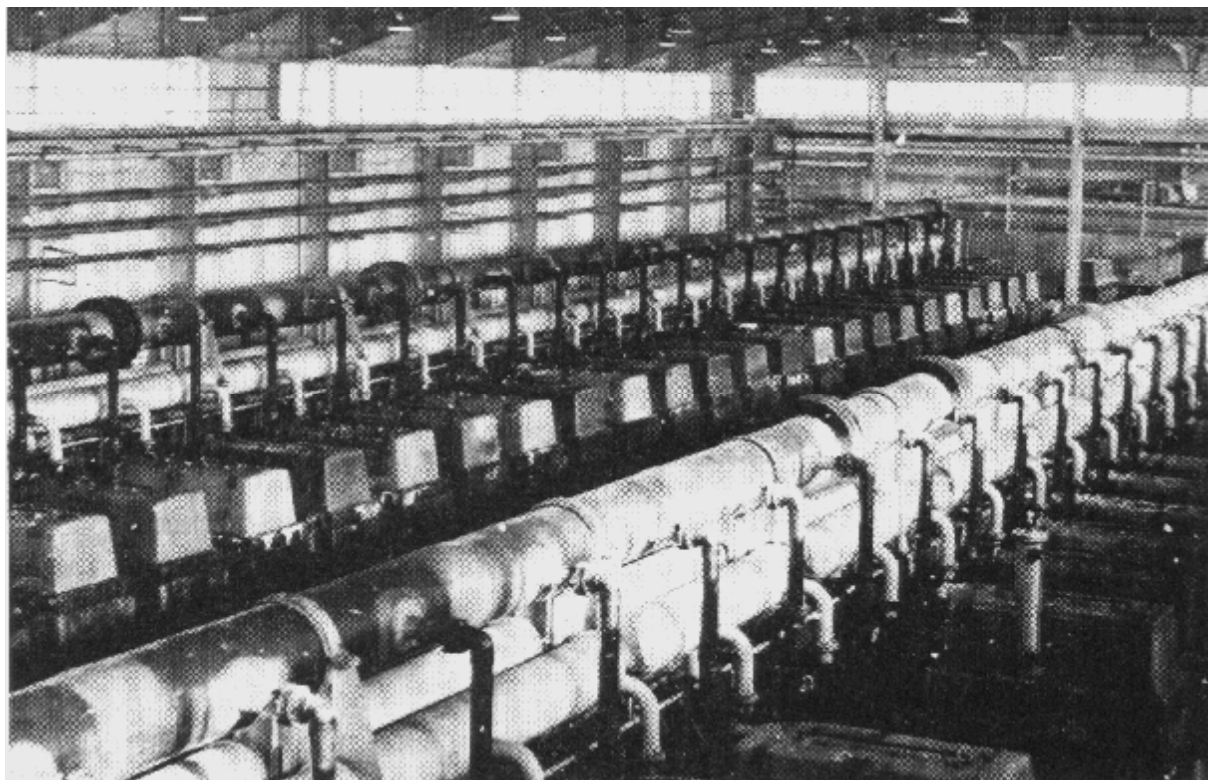
Korzystne cechy elektrolizerów przeponowych w stosunku do rtęciowych i membranowych to:

- działanie przy niższym napięciu zaciskowym niż elektrolizery rtęciowe,
- eksploatacja przy mniej czystszej solance od wymaganej w elektrolizerach membranowych,
- możliwość wykorzystywania solanek o stężeniu chlorku sodu poniżej 300 g NaCl/dm^3 (zasady technologiczne: najlepszego wykorzystania energii, surowców i umiaru technologicznego).

Proces wymaga prawie stałego obciążenia w czasie eksploatacji. W przypadku stosowania przepon azbestowych proces powoduje zagrożenie zanieczyszczenia środowiska azbestem. Zapanowanie nad emisją azbestu do środowiska jest jednak zdecydowanie łatwiejsze niż nad emisją rtęci, który ponadto stanowi zdecydowanie mniejsze zagrożenie dla środowiska niż rtęć.

Zarówno przeponowe, jak i membranowe elektrolizery do produkcji chloru oraz wodorotlenku sodu są klasyfikowane jako jednobiegunowe lub dwubiegunowe. Określenie nie odnosi się do zachodzących reakcji chemicznych, które we wszystkich elektrolizerach wymagają oczywiście dwóch elektrod, to jest anody i katody, lecz do konstrukcji wanny elektrolitycznej lub zespołu. Jeśli chodzi o instalacje chloro-alkaliczne, znacznie więcej jest wyposażonych w elektrolizery jednobiegunowe niż dwubiegunowe. Wanna elektrolityczna jednobiegunowa jest zmontowana tak, że wszystkie anody w elektrolizerze oraz katody są ułożone równolegle. W rezultacie takiego układu wszystkie pojedyncze układy anoda-katoda w elektrolizerze mają takie samo napięcie, wynoszące 3 do 4 V. Wanny elektrolityczne dwubiegunowe mają jednostkowe zespoły anodowe jednego elektrolizera podłączone bezpośrednio do katody następnego elektrolizera, przez co spadek napięcia między elektrolizerami jest zmniejszany do minimum. Zestawy takie są montowane szeregowo podobnie do prasy filtracyjnej, a w jeden obwód można połączyć do 200 takich pojedynczych celek elektrolizerów [1].

Hala elektrolizy jest centralnym punktem zakładu produkującego chlor, wodór i ług sodowy. W hali pracuje zwykle szereg elektrolizerów, np. cztery równoległe w dwóch seriach.



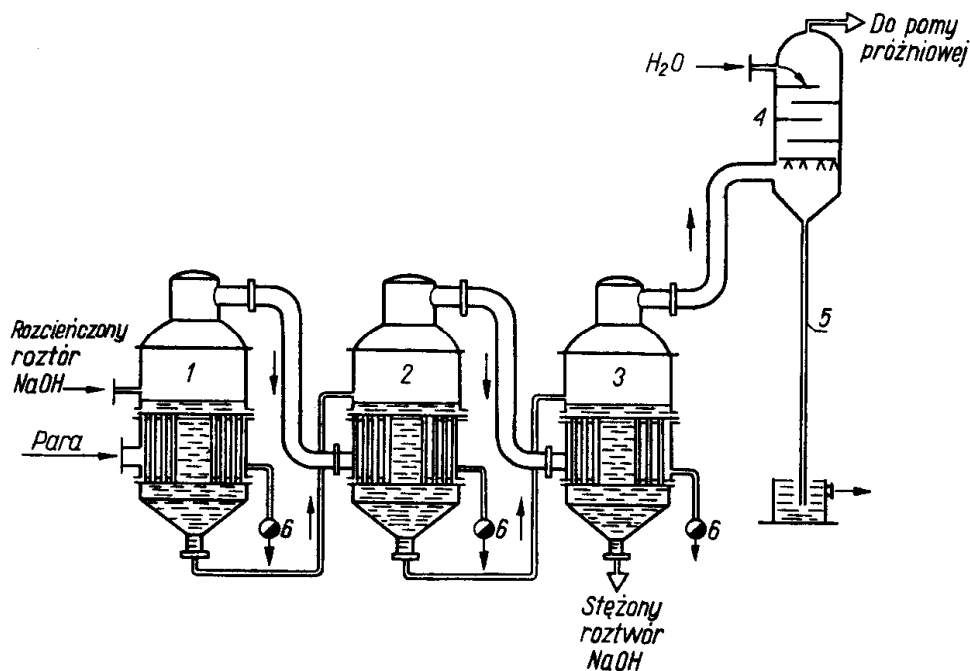
Rys. 7. Hala elektrolizy [4]

Oczyszczanie i zateżanie katolitu w kaskadzie wyparek

Roztwór odbierany z elektrolizerów przeponowych (katolit) jest rozcieńczony, gdyż zawiera tylko 11–12% NaOH. Zateża się go najpierw w kaskadzie wyparek do stężenia 50% NaOH. Jako źródło energii do odparowywania wykorzystywana jest para wodna. Wytrącający się chlorek sodu, a także niewielkie ilości siarczanu(VI) sodu oddziela się za pomocą specjalnych zgarniaków lub przez wirowanie. Ten wysokiej jakości chlorek sodu może być następnie używany do wzbogacania solanki zubożonej, czasem jest on stosowany jako surowiec w procesie rtęciowym lub membranowym.

Otrzymany 50% roztwór NaOH zawiera jeszcze ok. 1% NaCl oraz ok. 0,1% chloranów i z tego powodu nie nadaje się on do niektórych zastosowań takich, jak wytwarzanie sztucznego jedwabiu. Zanieczyszczenia te usuwa się przez przeciwprądową ekstrakcję ciekłym amoniakiem, jednak koszty tej operacji podnoszą koszty wytwarzania ługu sodowego (zasada umiaru technologicznego). Część oczyszczonego 50% roztworu NaOH stanowi produkt handlowy. Resztę zateża się dalej celem otrzymania 99% NaOH, któremu nadaje się następnie postać granulek.

Katolit zateża się w kaskadzie wyparek, co przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Trójdziałowa kaskada wyparek [4]

1, 2, 3 – wyparki, 4 – skraplacz barometryczny, 5 – rura barometryczna, 6 – garnki kondensacyjne

Kaskada ta składa się z trzech wyparek. Do ogrzewania roztworu w pierwszej wyparce używa się pary wodnej; w następnych czynnikiem grzejącym jest para z wyparek poprzedzających (zasada najlepszego wykorzystania energii). Roztwór przepływając kolejno przez wszystkie wyparki zatacza się stopniowo. Druga wyparka pracuje pod mniejszym ciśnieniem niż pierwsza, a trzecia wyparka pod ciśnieniem 0,03 MPa (próżnia). Para z tej wyparki przepływa do tzw. skraplacza barometrycznego; para ochładzana przez wtrysk wody chłodzącej skrapla się i dzięki temu pompa próżniowa jej nie zasysa. Wodę wtryskuje się przez specjalne dysze, a wewnątrz skraplacza umieszczone są półki, po których spływa ona do rury barometrycznej. Skropliny wraz z wodą chłodzącą spływają w dół rurą barometryczną. W naczyniu skraplacza powstaje próżnia. Słup cieczy w rurze równoważy różnicę ciśnienia atmosferycznego i panującego w skraplaczu. Dzięki temu przy opróżnianiu skraplacza z wody powietrze z zewnątrz nie dostaje się do aparatury.

Roztwór zawierający ok. 50% NaOH przeznaczony do dalszego zataczenia jest poddawany oczyszczaniu przez ekstrakcję ciekłym amoniakiem.

W Zakładach Azotowych we Włocławku po raz pierwszy w Europie rozpoczęto oczyszczanie roztworu ługu z zawartych w nim zanieczyszczeń za pomocą ciekłego amoniaku. Istotą tego rozwiązania jest przeprowadzenie procesu ekstrakcji.

Roztwór ługu sodowego ogrzany do temperatury 57⁰C, pod ciśnieniem 3,5 MPa, wprowadzany jest od góry do kolumny ekstrakcyjnej, a od dołu wprowadza się ciekły amoniak. Przeciwnieprądowy przepływ dwóch niemieszających się cieczy powoduje ekstrakcję amoniakiem zanieczyszczeń zawartych w ługu i częściową absorpcję amoniaku w wodzie. Roztwór ten kieruje się do rozprężacza w celu zdesorbowania gazowego NH₃. Roztwór kierowany jest dalej do kolejnych wyparek. Amoniak zawracany jest ponownie do ekstrakcji (zasada najlepszego wykorzystania surowców). Oczyszczony roztwór ługu sodowego, po ekstrakcji ciekłym amoniakiem, poddaje się najpierw zataczeniu do stężenia ok. 60% NaOH, a następnie po dodaniu cukru jako inhibitora korozji – do stężenia 98% w temp. 376⁰C. Końcowe odparowanie wody do stężenia 99,5% NaOH przeprowadza się w wyparkach próżniowych.

Otrzymany stop o temp. 346°C rozpylany jest dyszami w wieży granulacyjnej lub formuje się w łuski, laski [4].

Chłodzenie, suszenie, sprężanie i skraplanie chloru

Zwykle, zanim chlor będzie mógł być użyty, jest on poddawany szeregowi procesów, takich jak: chłodzenie, oczyszczanie, suszenie, sprężanie oraz skraplanie. W niektórych przypadkach zastosowań może on być używany bezpośrednio jako gaz suchy, bez potrzeby skraplania. Bardzo rzadko może być wykorzystywany chlor bezpośrednio z elektrolizerów.

Chłodzenie chloru

W procesie produkcji chloru – w elektrolizerze – wytwarzany jest gaz anodowy gorący, który jest poddawany chłodzeniu i suszeniu. Opuszczający elektrolizery gazowy chlor ma temperaturę około $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ i jest nasycony parą wodną. Zawiera on również mgłą solanki, zanieczyszczenia, takie jak N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 oraz śladowe ilości chlorowanych węglowodorów. Elektrolizery działają pod ciśnieniem atmosferycznym z bardzo niewielką różnicą ciśnienia między anolitem a katolitem oraz gazem anodowy a katodowym.

W procesie chłodzenia wstępnego ogólna objętość przesyłanego gazu silnie się zmniejsza, a zdecydowanie większa ilość wilgoci skrapla się. Chłodzenie to jest przeprowadzane w jednym stopniu przy użyciu wody zimnej albo w dwóch stopniach przy użyciu solanki kierowanej do elektrolizy, a wody zimnej tylko w drugim stopniu. Należy zwrócić uwagę na unikanie nadmiernego schładzania, ponieważ w temperaturze około 10°C chlor może łączyć się z wodą i tworzyć stały związek chloru znany jako hydrat chloru. Utrzymywanie temperatury wyższej od 10°C zapobiega zatykaniu się urządzeń technologicznych tym hydratami.

Do chłodzenia gazowego chloru najczęściej stosowane są dwie metody:

1. Chłodzenie pośrednie z wykorzystaniem urządzeń tytanowych (zwykle w jedno przejściowym pionowym wymienniku płaszczowo-rurowym). Powstały kondensat jest odchlorowywany przez odparowanie chloru w procesie przeponowym. Metoda ta powoduje, że ilość chloru, która jest skraplana wraz z kondensatem jest mniejsza i mniejsza jest ilość nasyconej chlorem wody, którą trzeba usunąć.
2. Chłodzenie bezpośrednio wodą. Gazowy chlor jest chłodzony przez przepuszczenie go przez wieżę, w której wypełnienie jest podzielone na dwie części, aby chłodzenie odbywało się dwustopniowo. Woda jest rozpylana w części górnej i przepływa w przeciwnym kierunku względem chloru. Aby uniknąć tworzenia się trójchlorku azotu, woda chłodząca powinna być pozbawiona śladów soli amonowych. Metoda ta charakteryzuje się lepszą charakterystyką wymiany masy oraz wyższą sprawnością cieplną (zasada najlepszego wykorzystania surowców i energii).

Bezpośrednie chłodzenie chloru w obiegu zamkniętym łączy korzystne cechy obu tych metod. Pozbawiona chloru woda z wieży chłodzącej jest chłodzona w chłodnicach tytanowych i zwracana. Nadmiar kondensatu jest traktowany dokładnie w taki sam sposób, jak kondensat z chłodzenia bezpośredniego.

Po chłodzeniu wstępnym z gazowego chloru usuwane są krople wody oraz zanieczyszczenia solankowe. Zanieczyszczenia te są usuwane mechanicznie przez użycie specjalnych filtrów lub elektrostatycznie. Chlor jest następnie przesyłany do wież suszących.

Suszenie chloru

Chlor z systemu chłodzenia gazu anodowego jest bardziej lub mniej nasycony parą wodną. Zwykle zawartość wody wynosi 1–3% i musi ona być zmniejszona celem uniknięcia korozji w dalszych urządzeniach oraz ograniczenia tworzenia hydratów chloru do minimum.

Suszenie chloru w instalacjach przemysłowych jest przeprowadzane prawie wyłącznie przy użyciu stężonego kwasu siarkowego(VI). Suszenie odbywa się w kolumnach, w których kwas siarkowy(VI) jest przepuszczany przeciwprądowo w stosunku do przepływającego chloru i powoduje ono redukcję zawartości wilgoci poniżej 20 ppm. Suchy chlor z części górnej wieży suszącej przechodzi przez wysoko sprawne urządzenia do usuwania porywanej mgły kwasu siarkowego(VI). Zużyty kwas zazwyczaj stanowi produkt odpadowy albo wymaga dodatkowej przeróbki, jeśli ma być używany ponownie. Na przykład musi być odchlorowywany przez przedmuchiwanie powietrzem i może być ponownie zateżony przed sprzedażą albo wykorzystywany do oczyszczania ścieków.

Sprężanie chloru

Po osuszeniu gazowy chlor może być myty ciekłym chlorem lub naświetlany promieniami ultrafioletowymi w celu zredukowania ilości trójchlorku azotu, a następnie może być sprężany w sprężarkach.

Ze względu na wzrost temperatury chloru wskutek sprężania, zazwyczaj niezbędne są urządzenia wielostopniowe z chłodnicami między stopniami (sprężarki wielostopniowe). Aby zabezpieczać przed wypływem chloru do atmosfery, sprężarki są zwykle wyposażone w uszczelnienia ciśnieniowe (z gazem zaporowym). Aby uniknąć hałasu, co jest ważne nawet przy niskich ciśnieniach, sprężarki chloru powinny posiadać izolację dźwiękochłonną.

Skraplanie chloru

Skraplanie może być przeprowadzane pod różnym ciśnieniem i w różnej temperaturze:

- w wyniku sprężania pod wysokim ciśnieniem bez stosowania dodatkowego oziębiania,
- w wyniku sprężania połączonego z jednoczesnym oziębieniem do temp. od -35 do -45°C ,
- w wyniku sprężania do 0,5 MPa z umiarkowanym oziębieniem do temperatury ok. -18°C ,
- w dowolnej pośredniej kombinacji temperatury i ciśnienia.

Dobrane ciśnienie oraz temperatura skraplania mają wpływ na dobór czynników chłodzących oraz środków zabezpieczających niezbędnych do prowadzenia operacji w sposób bezpieczny. Efektywność skraplania (ilość skraplanego chloru) jest jednak ograniczona, ponieważ w gazie będącym w stanie równowagi z ciekłym chlorem, zwanym gazem resztkowym, gromadzi się wodór, a jego stężenie musi być utrzymywane poniżej granicy wybuchowości.

Dobór czynnika chłodniczego w określonym stopniu skraplania zależy od temperatury chloru. Jeśli temperatura jest wysoka, jako czynnik chłodniczy może być użyta woda. Jeśli temperatura jest stosunkowo niska, stosowane są inne czynniki chłodnicze, takie jak np.: amoniak (chłodzenie pośrednie), ciekły chlor (chłodzenie bezpośrednie).

Temperatura gazowego chloru w określonym stopniu sprężania zależy głównie od temperatury początkowej oraz wzrostu ciśnienia podczas sprężania. Duży wzrost ciśnienia umożliwia zwykle chłodzenie wodą, jednak zwiększa zagrożenie. Temperatura chloru musi być utrzymywana znacznie poniżej punktu, w którym reaguje on gwałtownie i w sposób niekontrolowany z żelazem (około 120°C).

Materiały konstrukcyjne muszą być dostosowane do warunków fizycznych, w jakich chlor będzie przesyłany, to jest: mokry lub suchy, gaz lub ciecz oraz temperatura i ciśnienie.

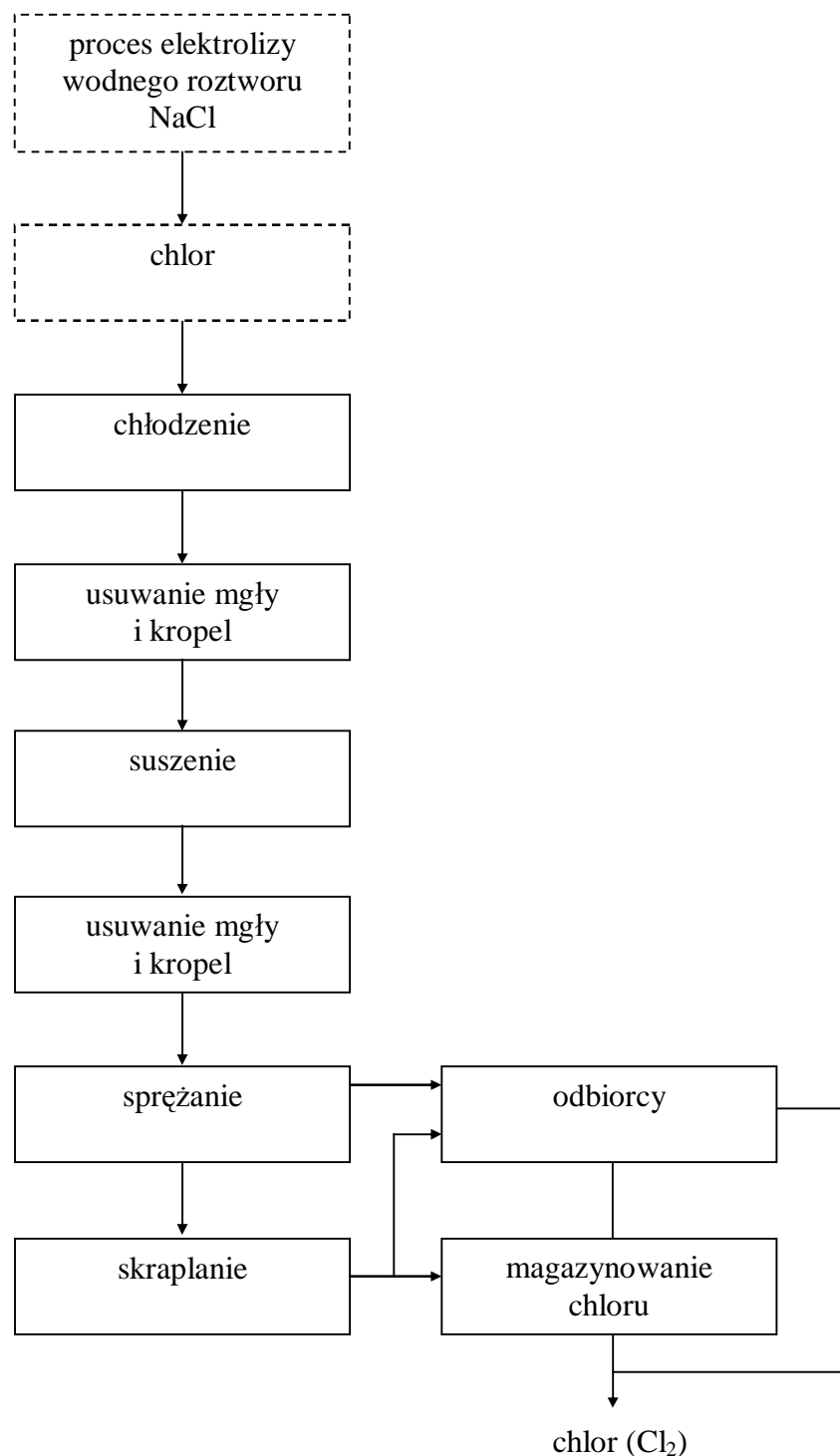
Tradycyjnie, aparatura do kontaktu z chlorem, wykonywana była z wygumowanej stali. Obecnie coraz częściej stosuje się w instalacjach na rurociągi różne tworzywa sztuczne, w szczególności laminaty poliestrowo-szklane, tworzywa ceramiczne.

Kompresory tłokowe do sprężania chloru są budowane z żeliwa. Jako smar znajdują w nich zastosowanie stężony kwas siarkowy(VI).

Przesyłanie i magazynowanie chloru

Skroplony chlor magazynuje się w ciśnieniowych zbiornikach magazynowych. Do przewożenia stosuje się butle stalowe i cysterny kolejowe lub samochodowe, czasem małe zbiornikowce. Armaturę wykonuje się ze stopów miedzi (brąz fosforowy, leizna czerwona). Ze względu na wysoką toksyczność chloru teren jego magazynowania musi być dokładnie monitorowany, przy czym szczególną ostrożność należy zachować podczas operacji ładowania do cystern [1].

Schemat blokowy procesów: chłodzenia, suszenia, skraplania i sprężania chloru przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Chłodzenie, suszenie, skraplanie i sprężanie chloru [1]

Chłodzenie i sprężanie wodoru

W elektrolizie przeponowej obok głównych produktów: wodorotlenku sodu i chloru, otrzymuje się też wodór. Wodór jest wytwarzany w stałym stosunku 28 kg na tonę produkowanego chloru. Wodór opuszczający elektrolizery posiada wysokie stężenie (> 99,9% objętościowych) i zwykle jest chłodzony w celu usunięcia pary wodnej, mgły wodorotlenku sodu oraz soli. Roztwór soli oraz ługu sodowego jest zawracany jako solanka uzupełniająca (zasada najlepszego wykorzystania surowców) albo oczyszczany z innymi strumieniami ścieków. Chłodzenie wstępne w temperaturze otoczenia jest przeprowadzane w elektrolizerze, dalsze zachodzi przy użyciu dużych wymienników ciepła.

Przed sprężaniem wodór oczyszcza się z mgły NaCl i NaOH przez przemywanie wodą. Po osuszeniu za pomocą kwasu siarkowego(VI) wodór spręża się do ciśnienia 15 MPa i przesyła w butlach stalowych lub zużywa do syntez.

Wodór może być rozsyłany do użytkowników przy użyciu wentylatorów wspomagających lub jest wprowadzany do głównej instalacji sprężania. Główna instalacja sprężania składa się zwykle z szeregu sprężarek oraz zbiornika gazu (komory wyrównawczej). Zbiornik gazu jest częścią systemu, którego celem jest zmniejszanie do minimum fluktuacji ciśnienia gazu ze stopnia wstępnego. Strumień gazowego wodoru stanowiący produkt jest zawsze utrzymywany pod ciśnieniem, aby zapobiec przedostaniu się powietrza do rurociągu. Całe wyposażenie elektryczne na terenie instalacji sprężania wodoru musi być „iskrobezpieczne”. Zwykle w systemie znajduje się zawór redukcyjny służący do obniżania wysokiego ciśnienia wodoru do atmosferycznego.

Wodór poddaje się analizie, aby określić ilość zawartego w nim tlenu. W sytuacjach krytycznych sprężanie jest wyłączane w sposób automatyczny.

Pewna część wodoru lub cała jego ilość może być wykorzystywana na miejscu w instalacjach zintegrowanych albo sprzedawana innym firmom jako surowiec chemiczny służący do procesów redukcji (na przykład do produkcji hydroksyloamin, kwasu solnego, nadtlenu wodoru, siarczanu(IV) sodu) [1].

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaka jest ogólna zasada działania elektrolizerów przeponowych?
2. Z jakiego materiału zbudowana jest przepona, jaką pełni rolę?
3. Czym charakteryzują się elektrody stalowymiarowe?
4. Jak oczyszcza się i zateża się katolit w celu otrzymania produktów handlowych NaOH?
5. Jak oczyszcza się i spręża się chlor do dalszego wykorzystania?
6. Jak oczyszcza się i spręża się wodór do dalszego wykorzystania?
7. Jakie zasady technologiczne są wykorzystywane w procesach: elektrolizy przeponowej, oczyszczania i zateżania katolitu, sprężania i skraplania chloru oraz chłodzenia i sprężania wodoru?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź obserwację przebiegu procesu elektrolizy w zakładzie przemysłowym. Zanotuj wszystkie obserwacje zgodnie z poniższą instrukcją wykonania ćwiczenia i napisz sprawozdanie.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) obserwować przebieg procesu elektrolizy przeponowej,
- 2) poznać konstrukcję oraz materiały aparatów i urządzeń w ciągu technologicznym,
- 3) poznać sposoby kontroli i sterowania procesem elektrolizy roztworu NaCl,
- 4) poznać przykłady procedur zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji elektrolizy,
- 5) poznać zasady bhp na stanowiskach pracy w oddziale elektrolizy,
- 6) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zwiedzanie zakładu elektrolizy z przewodnikiem – upoważnionym pracownikiem oddziału,
- materiał nauczania z danej jednostki modułowej,
- instrukcje ruchowe,
- fragmenty instrukcji bhp,
- fragmenty procedur zapewnienia bezpieczeństwa eksploatacji instalacji elektrolizy.

Ćwiczenie 2

Zaprojektuj sposób zabezpieczenia aparatów i urządzeń przed korozyjnym działaniem chloru.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) wypisać właściwości chemiczne chloru,
- 2) powiązać właściwości i działanie chloru na materiały konstrukcyjne,
- 3) dobrać, na podstawie informacji zawartych w materiale nauczania (p. 4.3.1) i poradnikach materiałów konstrukcyjnych, odpowiednie materiały na aparaty, armaturę i urządzenia oraz dodatkowo substancje smarujące w armaturze,
- 4) podać przykłady materiałów konstrukcyjnych na aparaty i na wykładziny do aparatury, armaturę i urządzenia w procesach produkcyjnych z udziałem chloru,
- 5) zapisać odpowiednie informacje,
- 6) wziąć udział w dyskusji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- strony internetowe, np. www.wrzesnia.com.pl/instrukcje_bhp.html, www.ciop.pl/html, www.EuroChlor.org.
- poradniki materiałów konstrukcyjnych,
- podręczniki chemii,
- materiał nauczania z punktu 4.3.1, literatura z rozdziału 6.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) opisać budowę elektrolizera przeponowego?
2) uzasadnić zalety elektrod stałowymiaryowych?
3) podać przebieg i warunki operacji oczyszczania i zateżania katolitu?
4) opisać procesy suszenia, sprężania i skraplania chloru?
5) przedstawić operacje chłodzenia i sprężania wodoru?
6) podać materiały konstrukcyjne aparatów i urządzeń stosowanych w procesach produkcyjnych z udziałem chloru?
7) podać przykłady wykorzystywania zasad technologicznych w procesach: elektrolizy przeponowej, oczyszczania i zateżania katolitu, sprężania i skraplania chloru oraz chłodzenia i sprężania wodoru?

4.4. Kontrola procesu elektrolizy roztworów NaCl, bezpieczeństwo eksploatacyjne podczas elektrolizy

4.4.1. Materiał nauczania

Kontrola procesu elektrolizy roztworów NaCl

Kontrola i sterowanie parametrami technicznymi takimi, jak: temperatura, ciśnienie, natężenie przepływu cieczy i gazów są konieczne na każdym etapie, począwszy od przygotowania solanki poprzez elektrolizę aż do oczyszczania i zateżnienia produktów. Wydajność i właściwy przebieg poszczególnych reakcji i procesów, ale także bezpieczeństwo eksploatacyjne, zależą w znacznym stopniu od tych właśnie parametrów. Ze względu na charakter produktów elektrolizy bardzo ważna jest też kontrola hermetyczności i wentylacji pomieszczeń oraz stężeń gazów będących produktami elektrolizy, zarówno w pomieszczeniach produkcyjnych, jak też poza nimi.

Kontrola właściwego przebiegu poszczególnych procesów wynika z oceny analitycznej surowców i produktów na każdym etapie w każdym procesie. W celu utrzymania odpowiedniej jakości i wydajności procesów należy kontrolować skład i stężenie roztworów „wchodzących” do procesu, np. solanka wprowadzana do elektrolizera powinna mieć stężenie 310 g NaCl/dm³, temperaturę ok. 55°C, nie może zawierać jonów Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻. Efektywność oczyszczania solanki może być oceniona na podstawie kontroli tych stężeń. Solanka, po oczyszczeniu jest zakwaszana do pH = 4–5 za pomocą kwasu solnego, kontroluje się więc odczyn roztworu i dozowanie kwasu.

Roztwór katolitu zawierający ok. 11–12% NaOH, poddawany jest kolejnym procesom zateżnienia i oczyszczania. Konieczna jest więc kontrola postępu tych operacji, czyli kontrola stężenia NaOH w poszczególnych etapach, czy stężenia chloranów i amoniaku podczas przeciwprądowej ekstrakcji ciełym amoniakiem [4].

Problemy bhp i ochrony środowiska występujące podczas produkcji chloru

W procesie elektrolitycznego otrzymywania wodorotlenku sodu, chloru i wodoru, podobnie jak w wielu procesach syntezy chemicznej, występuje wiele zagrożeń dla środowiska – zarówno na stanowisku pracy w przypadku awarii, jak i niewłaściwego przestrzegania zasad bezpieczeństwa eksploatacji.

Powstające w procesie elektrolizy ścieki mogą powodować zasolenie odbiorników wodnych.

Ze względu na właściwości gazów: chloru i wodoru niezbędna jest niezawodna hermetyczność aparatury oraz dobra wentylacja zamkniętych pomieszczeń produkcyjnych. Jest to nieodzowne nie tylko ze względu na toksyczność produktów, lecz także wybuchowość mieszanin. Ciągła i niezawodna musi więc być kontrola natężeń przepływów i składów poszczególnych strumieni technologicznych oraz niezawodne powinno być działanie alarmów i systemów automatycznie regulujących te natężenia lub w razie potrzeby włączających określone blokady.

Niebezpieczne właściwości chloru

Ze względu na swoje właściwości niebezpieczne chlor jest kwalifikowany jako substancja toksyczna i drażniąca. Działa toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową, Działa drażniąco na oczy, układ oddechowy i skórę. Chlor jest cięższy od powietrza i gromadzi się przy powierzchni ziemi oraz w dolnych partiach pomieszczeń. Stwarza zagrożenie pożarowe w kontakcie z substancjami i materiałami palnymi. Tworzy mieszaniny wybuchowe z wodorem, szczególnie powyżej 4% stężenia wodoru w mieszaninie.

W transporcie stosuje się specjalne oznakowanie środków transportu za pomocą odpowiednich pomarańczowych, odblaskowych tablic i nalepek ostrzegawczych.

W razie awarii lub wycieku należy zawiadomić odpowiednie służby: Straż Pożarną, Służbę Ratownictwa Chemicznego, Policję. Należy unikać kontaktu z uwalniającą się substancją: nie dopuścić do kontaktu z materiałami palnymi, zabezpieczyć studzienki ściekowe, zlikwidować wyciek, odizolować obszar skażony.

Szkodliwość azbestu

W odniesieniu do technologii przeponowej wymagane jest stosowanie dobrych zabezpieczeń i bezpiecznych technik ze względu na potencjalne narażanie pracowników na kontakt z włóknami azbestu i możliwość ich przedostawania się do środowiska. Podejmowane są przy tym starania zmierzające do zastąpienia azbestu innym materiałem włóknistym na przepony.

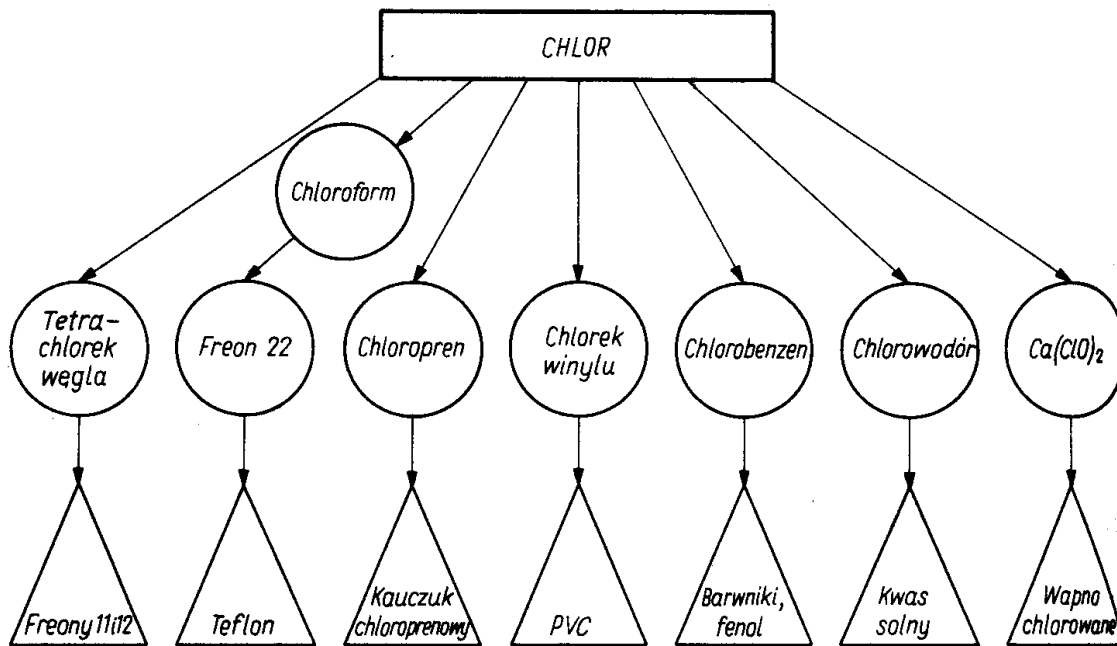
Problemem ekologicznym jest możliwość emisji azbestu do środowiska w toku wytwarzania diafragm jak też niekontrolowanej emisji w czasie składowania odpadów azbestowych, co stwarza konieczność maksymalnego ograniczenia stosowania azbestu. Azbest, dzięki włóknistej postaci i bardzo małej średnicy włókien, dobrej zwilżalności oraz dużej chemoodporności nadaje się jak żadne inne tworzywo naturalne do wytwarzania diafragm. Szkodliwość azbestu dla zdrowia wynika głównie z postaci, w jakiej występuje, przy czym najgroźniejszy jest w formie pyłu drobnych włókienek o średnicy mniejszej niż 3 μm i długości powyżej 5 μm unoszących się w powietrzu, które łatwo dostają się do pęcherzyków płucnych i pozostają w nich na zawsze. Pył drobnych włókienek azbestu, których średnica jest wielokrotnie mniejsza od rozmiarów pojedynczych komórek tkanki płucnej, może powodować uszkodzenie jądra komórkowego i rozwój nowotworu. Wobec działań zmierzających do ograniczenia, a w przyszłości wyeliminowania stosowania azbestu w przemyśle, badania zmierzające do zastąpienia azbestu innymi materiałami włóknistymi odpornymi w warunkach pracy diafragmy, tj. w środowisku kwaśnego anolitu i silnie alkalicznego katolitu mają zasadnicze znaczenie dla rozwoju tej metody produkcji chloru.

Bezpośrednie i pośrednie powiązania między produkcją Na_2CO_3 , NaOH , Cl_2 i związków chloroorganicznych

Chlor produkuje się prawie wyłącznie przez elektrolizę roztworów wodnych NaCl lub KCl . Chlorek sodu jest więc surowcem stosowanym nie tylko w przemyśle sodowym, gdzie otrzymuje się Na_2CO_3 i NaOH , wykorzystuje się go również w produkcji amoniaku, gdzie jest surowcem pomocniczym.

Światowa produkcja chloru przekracza obecnie 25 mln ton rocznie. Szczególnie duże jest zapotrzebowanie chloru do syntez organicznych, w tym do syntezy chlorku winylu. Związane to jest z ciągłym wzrostem produkcji tworzyw polichlorowinylowych. Bardzo duże ilości chloru zużywa się też w produkcji chloropochodnych metanu, etanu i etylenu, które są stosowane jako rozpuszczalniki oraz surowce do produkcji freonów i teflonów. Coraz mniejsze znaczenie ma natomiast synteza chlorowodoru z chloru i wodoru, ponieważ w trakcie produkcji związków chloroorganicznych wytwarzają się ubocznie duże ilości tego związku (HCl). Część absorbuje się w wodzie, jako kwas solny, a resztę zużywa do syntez organicznych jako substrat w reakcjach oksychlorowania. Można też nadmiar HCl utlenić do chloru.

Poza tym chlor służy do produkcji chloranów(I) sodowych i wapniowych, przy przerobie rud polimetalicznych, w przerobie ropy naftowej, w rolnictwie, medycynie i ochronie zdrowia, jest środkiem dezynfekującym wodę pitną i wody ściekowe. Podstawowe zastosowania chloru przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Zastosowania chloru [4]

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jak kontroluje się przebieg procesu elektrolizy roztworów NaCl?
2. Jakie zagrożenia dla środowiska występują podczas procesu elektrolizy roztworów NaCl?
3. Jakie są właściwości niebezpieczne chloru i azbestu?
4. Jakie powiązania występują pomiędzy produkcją sody kalcynowanej, wodorotlenku sodu, chloru i związków chloroorganicznych?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy zagrożeń środowiska, wynikających z procesu elektrolizy roztworów NaCl prowadzonych na skalę przemysłową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wymienić produkty elektrolizy roztworu NaCl,
- 2) wybrać odpowiednie Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych,
- 3) ustalić na podstawie Kart charakterystyki zagrożenia każdego z produktów elektrolizy NaCl dla zdrowia ludzkiego i środowiska,
- 4) zaproponować środki bezpieczeństwa w zakładach prowadzących procesy elektrolizy NaCl,
- 5) zaproponować sposoby ograniczenia zagrożeń dla środowiska, wynikające z właściwości toksycznych produktów elektrolizy roztworu NaCl,
- 6) podać sposoby udzielania pierwszej pomocy przy zetknięciu się z chlorem i ługiem sodowym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych,
- instrukcje bhp lub ich fragmenty dotyczące stanowisk pracy przy produkcji chloru i ługu sodowego,
- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- strony internetowe, np. www.wrzesnia.com.pl/instrukcje_bhp.html, www.ciop.pl/html, www.EuroChlor.org.
- materiał nauczania p. 4.4.1,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy procedur zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji elektrolizy przeponowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wybrać odpowiednie fragmenty procedur zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji, przygotowane przez prowadzącego zajęcia lub odnaleźć w Internecie instrukcje i procedury dotyczące instalacji produkcji chloru i chlorowania, transportu chloru,
- 2) ustalić warunki techniczne zachowania bezpieczeństwa instalacji elektrolizy przeponowej,
- 3) ustalić sposoby zachowania bezpieczeństwa podczas transportu, przy stosowaniu chloru w syntezach organicznych i nieorganicznych.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcje, procedury bezpieczeństwa eksploatacji – fragmenty,
- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- strony internetowe, np. www.wrzesnia.com.pl/instrukcje_bhp.html, www.ciop.pl/html, www.EuroChlor.org.
- materiał nauczania p. 4.4.1,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 3

Zaprojektuj schemat ideowy powiązań procesu elektrolizy roztworu NaCl z innymi procesami przemysłu nieorganicznego i organicznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wymienić produkty elektrolizy roztworu NaCl,
- 2) wymienić surowce główne i pomocnicze procesu elektrolizy NaCl,
- 3) wymienić przykłady różnorodnych zastosowań produktów elektrolizy roztworu NaCl,
- 4) wyszukać przykłady powiązań różnych surowców pomocniczych w różnych procesach przemysłu nieorganicznego i organicznego, np. rola amoniaku w produkcji sody kalcynowanej i wodorotlenku sodu, produkcja amoniaku z zastosowaniem wodoru,
- 5) sporządzić schemat ideowy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym sporządzanie schematów,
- Internet,
- materiał nauczania p. 4.4.1,
- literatura z rozdziału 6.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) podać sposoby kontroli procesu elektrolizy roztworów NaCl?
2) wymienić zagrożenia dla środowiska wynikające z produkcji wodorotlenku sodu, chloru i wodoru metodą elektrolizy roztworu NaCl?
3) podać zasady zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji elektrolizy,
4) podać przykłady powiązań bezpośrednich i pośrednich między procesem elektrolizy roztworu NaCl, a innymi procesami przemysłu nieorganicznego i organicznego?

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

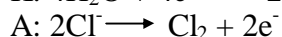
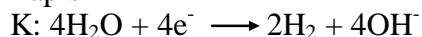
INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań dotyczących technologii wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz X (w przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową).
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 13,16, 19, 20, gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 45 minut.

Powodzenia

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Zapis



ilustruje reakcje zachodzące na elektrodach platynowych podczas elektrolizy wodnego roztworu:

- a) CuCl_2
- b) NaCl
- c) HCl
- d) ZnCl_2

2. Produktami elektrolizy roztworu Na_2SO_4 z użyciem obojętnych elektrod są:

- a) H_2, O_2
- b) NaOH, O_2
- c) NaOH, H_2
- d) $\text{SO}_3, \text{H}_2, \text{O}_2$

3. Różnica między faktycznie potrzebnym napięciem do przeprowadzenia elektrolizy a teoretycznym napięciem rozkładowym nazywana jest:

- a) standardowym potencjałem rozkładowym
- b) standardowym potencjałem elektrodowym
- c) napięciem rozkładowym
- d) nadnapięciem

4. Zastosowanie przepony w elektrolizerach w procesie elektrolizy NaCl , przeciwdziała tworzeniu się:

- a) chloranów(I)
- b) tlenu
- c) sodu
- d) wodoru

5. Przepona w elektrolizerach typu Hookera wykonana jest z:

- a) włókien poliestrowych
- b) specjalnej gumy
- c) azbestu
- d) celulozy

6. W elektrolizerach do produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą przeponową materiał katody stanowi:

- a) grafit
- b) miedź
- c) stal
- d) srebro

7. Elektrody „stałowymiarowe”, zastępujące tradycyjne anody i pozwalające zwiększyć obciążenie prądowe oraz zmniejszyć zużycie energii, są wykonane z:

- a) tytanu
- b) miedzi
- c) srebra
- d) wanadu

8. Solanka kierowana do elektrolizera musi być oczyszczona z zawartych w niej jonów:
- Fe^{3+} , K^+ , Mn^{2+}
 - Mg^{2+} , K^+ , Cl^-
 - Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+}
 - Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}
9. Solankę przed wprowadzeniem do elektrolizera podgrzewa się do temperatury:
- 30 – 45°C
 - 50 – 75°C
 - 80 – 85°C
 - 90 – 95°C
10. Solanka kierowana do elektrolizy powinna mieć stężenie NaCl wynoszące:
- 130 – 150 g/dm³
 - 310 – 315 g/dm³
 - 375 – 390 g/dm³
 - 410 – 415 g/dm³
11. Odpowiedni odczyn solanki pozwala zmniejszyć zużycie materiału anody, ilość osadów odkładających się na katodzie oraz zawartość chloranów(I) w roztworze po elektrolizie. Solanka powinna mieć pH:
- 8 – 10
 - 6 – 7
 - 4 – 5
 - 2 – 3
12. Produkcja chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej składa się z następujących po sobie procesów:
- sprężanie i skraplanie chloru, oczyszczanie solanki, elektroliza, zateżnianie ługu sodowego
 - elektroliza, zateżnianie ługu sodowego, sprężanie i skraplanie chloru, oczyszczanie solanki
 - elektroliza, oczyszczanie solanki, sprężanie i skraplanie chloru, zateżnianie ługu sodowego
 - oczyszczanie solanki, elektroliza, sprężanie i skraplanie chloru, zateżnianie ługu sodowego
13. Podczas elektrolizy wodnego roztworu NaCl prowadzonej prądem o natężeniu 5 A na anodzie wydzieliło się 11,2 dm³ chloru. Czas prowadzenia elektrolizy wynosił:
- 5,36 h
 - 2,68 h
 - 3,57 h
 - 4,48 h
14. Prowadzono elektrolizę wodnego roztworu CuSO₄ w czasie 30 minut prądem o natężeniu 3 A. Masa miedzi, jaka wydzieliła się na katodzie platynowej, wynosi:
- 3,58 g
 - 1,79 g
 - 2,69 g
 - 1,28 g

15. Roztwór odbierany z elektrolizerów przeponowych, zawierający ok. 11% NaOH, to:
- amalgamat
 - katolit
 - kationit
 - kalomel
16. Dodawanie cukru w procesie zateżniania roztworu ługu sodowego w wyparkach ma na celu:
- ograniczenie korozji aparatów
 - zmniejszenie pienienia roztworu ługu sodowego
 - poprawę mieszania cieczy roztworu ługu sodowego
 - zmniejszenie napięcia powierzchniowego roztworu zateżnianego
17. Największe ilości chloru jako surowca zużywa się do produkcji:
- chloranów i freonów
 - chlorowodoru i kwasu solnego
 - chlorku winylu i rozpuszczalników chloroorganicznych
 - wapna chlorowanego i środków bielących
18. Wodorotlenek sodu jako produkt handlowy występuje w postaci stałej, ale także jako roztwór o stężeniu:
- ok. 10%
 - ok. 25%
 - ok. 35%
 - ok. 50%
19. Temperatura stopu wodorotlenku sodu kierowanego do granulacji wynosi:
- 150⁰C
 - 250⁰C
 - 350⁰C
 - 450⁰C
20. Oznakowanie środków transportu przewożących chlor musi zawierać:
- pomarańczowe tablice i odpowiednie nalepki
 - czerwone tablice z odpowiednimi znakami
 - czarne napisy ostrzegawcze na niebieskich cysternach
 - czarne napisy ostrzegawcze na żółtych cysternach

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Wytwarzanie chloru i wodorotlenku sodu metodą elektrolizy przeponowej

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zdania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. BAT „Najlepsze dostępne techniki – wytyczne dla branży chemicznej w Polsce”, Przemysł Chloro-Alkaliczny. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005
2. Bortel E., Koneczny H.: Zarys technologii chemicznej. PWN, Warszawa 1992
3. Kępiński J.: Technologia chemiczna nieorganiczna. PWN, Warszawa 1984
4. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1996
5. Praca zbiorowa pod redakcją K. Pazdro: Chemia nieorganiczna. WSiP, Warszawa 1992
6. Praca zbiorowa: Technologia chemiczna ogólna. WSiP, Warszawa 1974