

tj. powyżej 550 mm Hg. następują pęknięcia warstwy filtracyjnej, co powoduje znaczne pogorszenie efektywności suszenia.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność zawartości TiO_2 w warstwie filtracyjnej od ciśnienia i czasu. Zasadnicze zmiany zawartości TiO_2 zachodzą - jak wynika z wykresu - w ciągu pierwszych 60 sekund suszenia. Wpływ różnicy ciśnień na wilgotność warstwy filtracyjnej jest istotny wtedy, gdy ciśnienie jest mniejsze niż 550 mm Hg. Badania wykazały, że czas trwania osuszania powinien wynosić ok. 3 min. Dalsze jego przedłużanie jest bezcelowe, gdyż ilość później usuwanej wody jest nieznaczna, niezależnie od grubości warstwy. Przeprowadzone pomiary umożliwiły również wyznaczenie zależności szczytkowej wilgotności warstwy od różnicy ciśnień w procesie. Stwierdzono, że maksymalna zawartość TiO_2 zależy od ciśnienia i wynosi od 38,5% mas. do ok. 43% mas. TiO_2 .

Porównanie parametrów osuszania warstwy w filtrze laboratoryjnym z danymi uzyskanymi z użyciem filtra bębnowego w ZCh „Police” potwierdza słuszność przyjętego modelu i umożliwia wykorzystanie go do analizy procesu filtracji w instalacji przemysłowej.

Otrzymano 1990.01.26

LITERATURA

1. M. Olszak-Humienik, J. Możejko, *Przem. Chem.* 1990, 69, 175.
2. W. A. Żużikow, *Filtracja. Teoria i praktyka i oddziaływanie zawieszin*, Warszawa, WNT 1985.
3. N. Krpata, *Symposium Inżynieria Procesowa w Przemysle Nieorganicznym*, Gliwice, maj 1972.
4. S. Leszczyński, *Filtracja w przemyśle*, Warszawa, WNT 1972.

ANNA NARĘBSKA, STANISŁAW KOTER i WOJCIECH KUJAWSKI

Instytut Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Elektroliza membranowa chlorków. Procesy membranowe w elektrolizie chlorku sodu i chlorku potasu

W pracy¹⁾ wykazano, że elektroliza membranowa chlorku potasu przebiega z większą wydajnością niż elektroliza chlorku sodu. W celu wyjaśnienia tego zjawiska wykonano pomiary liczb przeniesienia, przewodnictwa, przepływu osmotycznego, dyfuzji oraz sorpcji i pęcznienia membrany *Nafion 315* w roztworach NaCl, NaOH, KCl i KOH. Stwierdzono, że duża wydajność elektrolizy KCl wynika z większej selektywności membrany w formie potasowej. Niewielki stopień sorpcji donnanowskiej i małe pęcznienie umożliwiają uzyskiwanie wodorotlenku potasu o większej czystości niż w wypadku wodorotlenku sodu.

Teoretyczne podstawy procesu, rozwiązania konstrukcyjne elektrolizerów oraz metody wytwarzania membran do membranowej elektrolizy NaCl są nieprzerwanie rozwijane od 1975 r. Kolejne generacje coraz bardziej selektywnych membran opracowano m.in. w laboratoriach koncernów DuPont de Nemours (USA), Tokuyama Soda Co., Asahi Chemical Industry Co. (Japonia)²⁾. Metoda membranowa jako oszczędna energetycznie (2 = 2,5 kWh NaOH) oraz bezpieczna ekologicznie (bez azbestu lub innych wyperanych stopniowo metody rtęciową i przeponową). Oprócz elektrolizy chlorku sodu, kluczowej dla przemysłu chłorowego, budzą zainteresowanie i są badane również inne procesy elektrochemiczne, a wśród nich elektroliza chlorku potasu¹⁻³⁾. Jak wykazały badania przedstawione w pracy Dylewskiego¹⁾, mimo podobieństwa elektrolitów i procesów elektrodowych, wydajność prądowa elektrolizy membranowej KCl jest większa, a proces bardziej ekonomiczny.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości membran i transportu membranowych w roztworach MCl i MOH (M = Na, K) oraz wyjaśniono źródła obserwowanych różnic.

Procesy membranowe w elektrolizie chlorków

Podobnie jak przepona azbestowa, membrana jonowymienna oddziela komorę katodową (zawierającą 15 = 35% NaOH) od anodowej (solanka zawierająca ok. 20% NaCl). Zasadnicze różnice między przeponą a membraną są związane z selektywnością membrany. Teoretycznie liczba przenieszenia jonów sodu (lub potasu) powinna być równa 1. Oznacza to, że jedynym rodzajem przenoszonych cząstek powinny być kationy migrujące w kierunku katody. W rzeczywistości układ i zachodzące w nim procesy są bardziej złożone (rys. 1).

Niedoskonałość membrany powoduje, że rzeczywista liczba przenieszenia kationów jest mniejsza od jedności, tj. zachodzi również częściowa migracja jonów OH^- w kierunku anody. Duże stężenie chlorku i wodorotlenku prowadzi do niepełnego wykluczania donna-

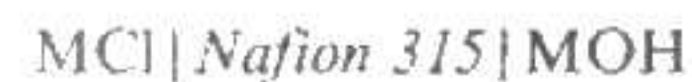


Rys. 1. Kierunki transportu przez membranę kationowymienną w warunkach procesu elektrolizy

nowskiego, tj. do częściowej ich sorpcji w membranie i dyfuzyjnego przeniesienia na stronę przeciwną. Migracja kationów wywołuje elektroosmotyczny przepływ wody i rozcieńczenie wodorotlenku. Różnica stężeń elektroinitów oddzielonych membraną (różnica aktywności wody) jest źródłem osmotycznego przeniesienia wody w kierunku zależnym od różnicy ciśnień osmotycznych $\pi_{NaCl} - \pi_{NaOH}$.

Efektywność energetyczna jest także związana z przewodnictwem membrany, zależnym od jej budowy i rodzaju przeciwjonów (Na^+ lub K^+) oraz z jej pęcznieniem.

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań przewodnictwa membrany (w formie Na^+ i K^+), liczby przenieszenia obydwu jonów w membranie, sorpcji elektrolitów i pęcznienia membran w funkcji stężenia roztworów, a także wyniki badań przepływu dyfuzyjnego i osmotycznego w układach:



Zespół uzyskanych wyników umożliwia wyjaśnienie zaobserwowanych różnic w elektrolizie NaCl i KCl.

Część doświadczalna

Membrana

W doświadczalnym elektrolizerze, opracowanym w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, zastosowano membranę perfluorową *Nafion 315* firmy DuPont de Nemours (USA). Membrana ta była

również przedmiotem naszych badań. Membrany *Nafion* serii 300 mają budowę dwuwarstwową; warstwy różnią się równowagą masą cząsteczkową (EW), tj. masą polimeru zawierającego 1 mol grup jonowych. W membranie *Nafion 315* wartość EW warstwy katodowej (o grubości 0,05 mm) wynosi 1500, a warstwy anodowej (o grubości 0,1 mm) – 1100⁴. Oznaczone w naszym laboratorium podstawowe właściwości membrany *Nafion 315* zestawiono w tab. 1.

Sorpcja elektrolitu i pęcznienie

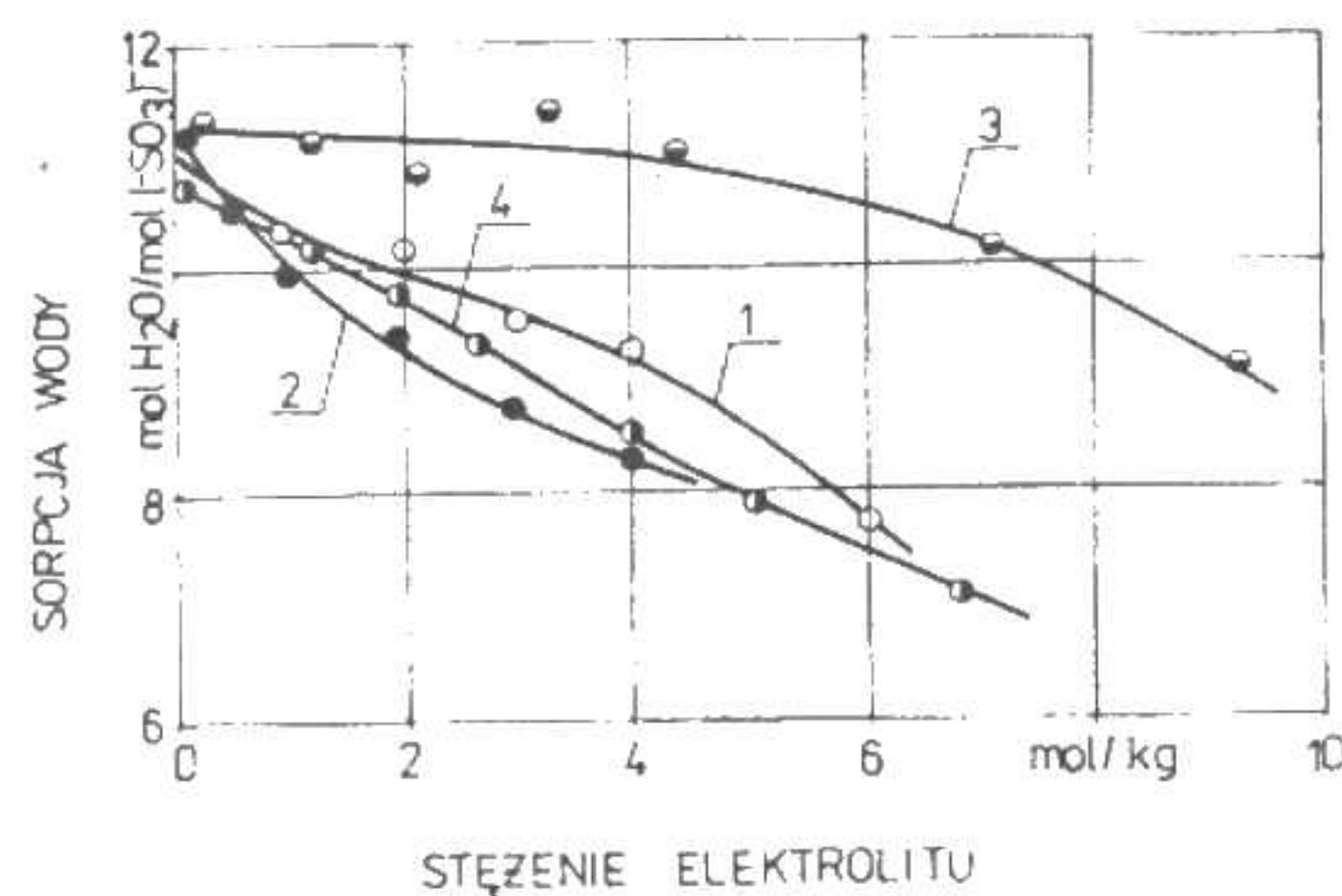
Próbki membran, po ich przeprowadzeniu w odpowiednie formy (Na⁺, K⁺), pozostawiano w odpowiednich roztworach na 24 h, do osiągnięcia równowagi sorpcji i pęcznienia. Zaabsorbowany elektrolit wmywano destylowaną wodą. Oznaczanie stężenia eluowanego elektrolitu wykonano dla chlorków – metodą konduktometryczną, a dla wodorotlenków – metodą acydymetryczną. Wyniki przedstawiono na rys. 2.

Tabela 1. Podstawowe właściwości membrany *Nafion 315* (T = 298 K)

Forma jonowa	Zawartość wody [% wag.]	Gęstość w stanie spęczniałym [g/cm ³]	Zdolność wymienna [mmol/g]
H ⁺	17,4	1,75	0,76
Na ⁺	14,2	1,76	0,75
K ⁺	12,4	1,80	0,74



Rys. 2. Zależność sorpcji elektrolitu: 1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – NaOH; 4 – KOH przez membranę *Nafion 315* od stężenia roztworu zewnętrznego; temp. 298 K.

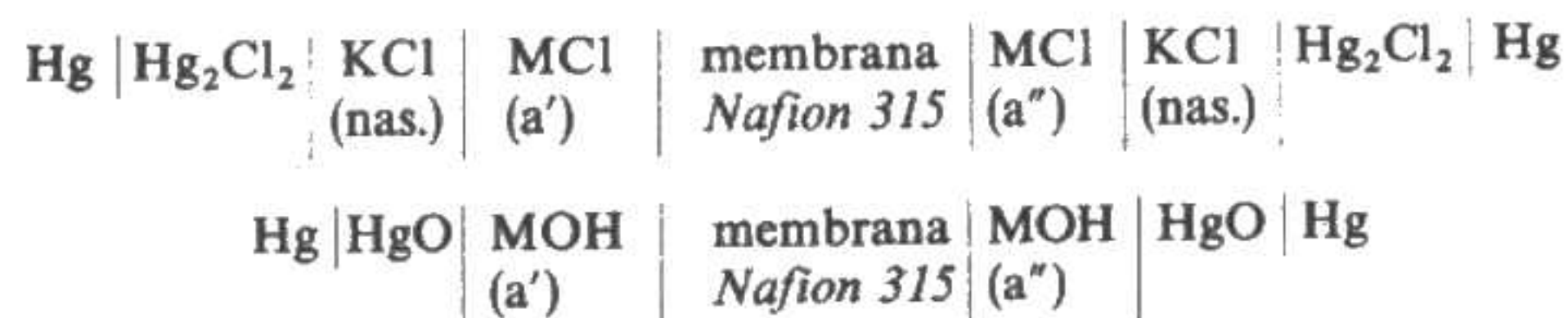


Rys. 3. Zależność sorpcji wody przez membranę *Nafion 315* od rodzaju i stężenia elektrolitów; temp. 298 K; oznaczenia krzywych jak na rys. 2.

W celu określenia zawartości wody w membranie suszono spęczniałe próbki membrany w suszarce próżniowej w temp. 150°C, w ciągu 24 h. Wyniki przedstawiono na rys. 3. Oznaczenie gęstości membrany spęczniałej w wodzie wykonano metodą piknometryczną (tab. 1).

Liczby przenoszenia

Pozorne liczby przenoszenia wyznaczono, mierząc SEM następujących ogniw:



gdzie: M = Na, K.

Badania wykonano w temp. 25°C za pomocą wysokooporowego woltomierza cyfrowego typu VC640 produkcji Meratronik. Roztwory mieszano, aby zminimalizować wpływ polaryzacji stężeniowej na SEM. „Pozorne” liczby przenoszenia przeciwjonów Na⁺ i K⁺ (\bar{t}_{1app}), obliczano z następujących wzorów:

$$\text{ogniwo z MCl: } \bar{t}_{1app} = 0,5 \cdot (E_{exp}/E_{id} + 1) \quad (1)$$

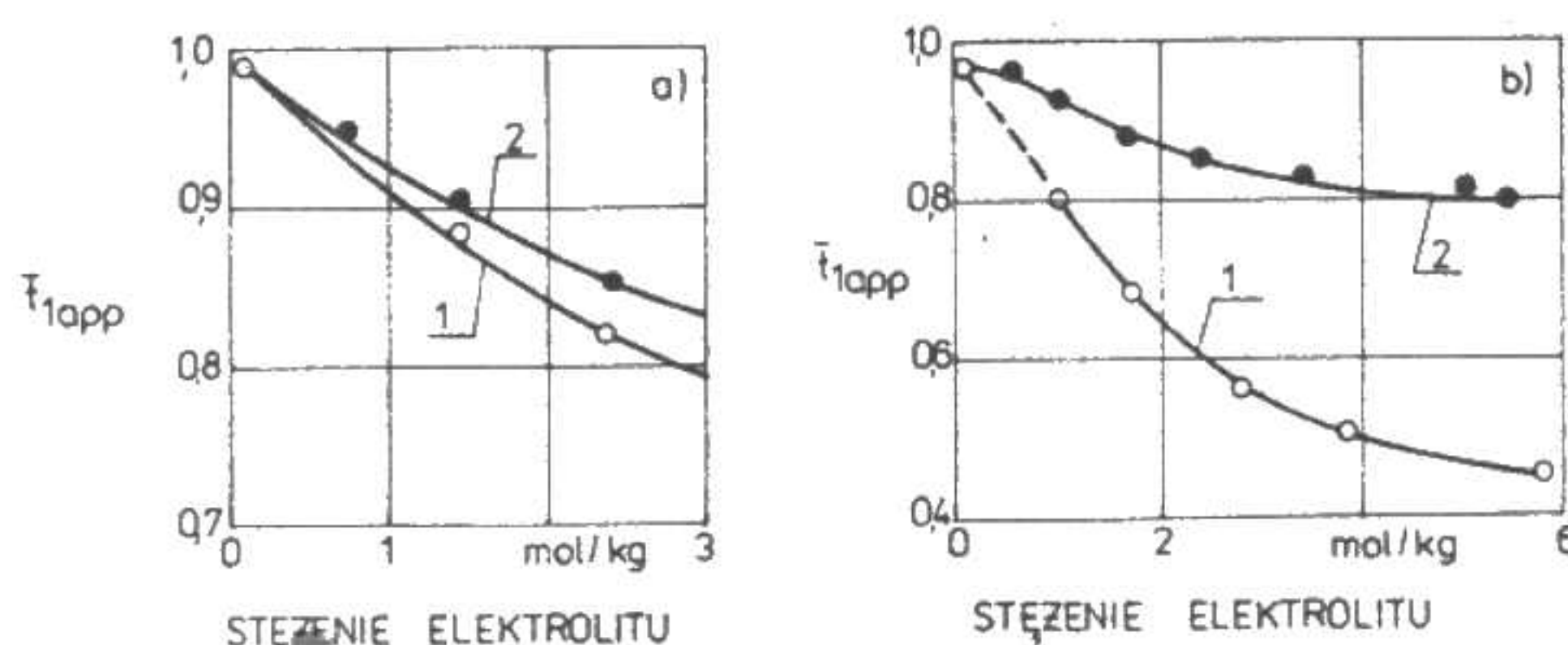
$$\text{ogniwo z MOH: } \bar{t}_{1app} = E_{exp}/2 \cdot E_{id} \quad (2)$$

gdzie: \bar{t}_{1app} – pozorna liczba przenoszenia,
 E_{exp} – mierzona SEM wymienionych wyżej ogniw,
 E_{id} – teoretyczna wartość SEM, obliczona przy założeniu doskonałej selektywności membrany ($t_1 = 1$),

$$E_{id} = -(RT/F) \cdot \ln(m'' \cdot \gamma_{\pm}'' / (m' \cdot \gamma_{\pm}')),$$

gdzie: γ_{\pm} – średni współczynnik aktywności elektrolitu w roztworze,
 m – molarność roztworu.

Wyniki przedstawiono na rys. 4.



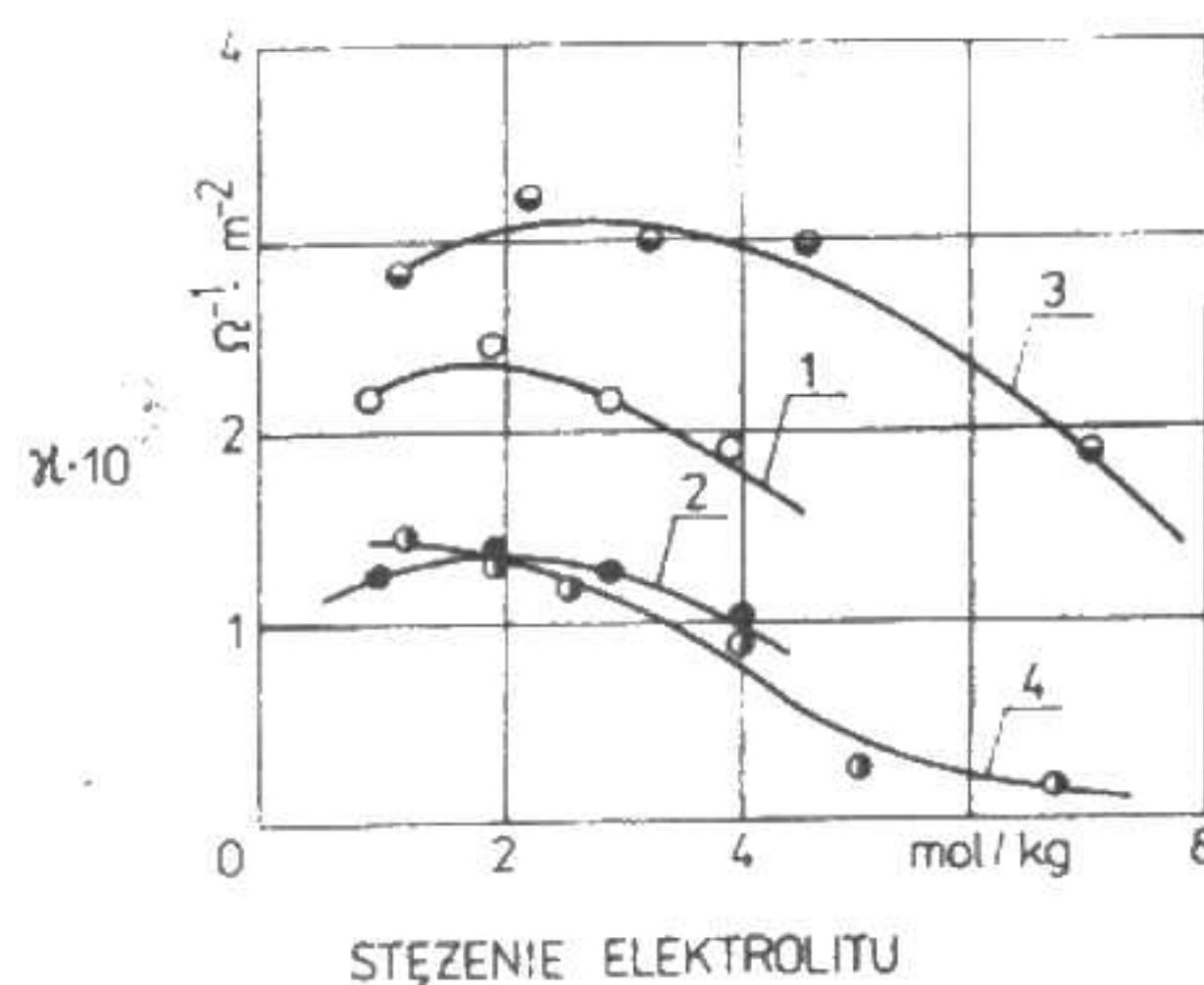
Rys. 4. Zależność pozornej liczby przenoszenia kationów: 1 – Na⁺ i 2 – K⁺ w membranie *Nafion 315* od stężenia roztworu zewnętrznego; a) roztwór chlorków, b) roztwór wodorotlenków

Przewodnictwo elektryczne membrany

Badanie przewodnictwa membrany *Nafion 315* w wodnych roztworach MCl i MOH (M = Na, K) (w temp. 25°C) przeprowadzono metodą zmiennoprądową, posługując się automatycznym mostkiem typu E318 produkcji Meratronik. Przewodnictwo powierzchniowe κ , czyli przewodnictwo jednostkowej powierzchni membrany, obliczano ze wzoru:

$$\kappa = [S_M(R_M - R)]^{-1} \quad (3)$$

gdzie: S_M – powierzchnia czynna membrany, $S_M = 0,2332$ cm;
 R_M – opór naczynka z membraną; R – opór naczynka bez membrany.
Wyniki przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Zależność przewodnictwa powierzchniowego membrany *Nafion 315* od stężenia roztworu zewnętrznego; temp. 298 K; oznaczenia krzywych jak na rys. 2.

Dyfuzja i osmoza

Badanie dyfuzji i osmozy wykonano w warunkach zbliżonych do występujących w czasie elektrolizy, tj.:

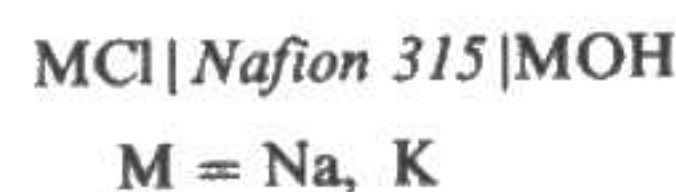


Tabela 2. Współczynnik przenikania anionów chlorkowych i wodorotlenowych oraz objętościowy strumień osmotyczny przez membranę Nafion 315 w formie Na⁺ i K⁺ (T = 298 K)

Układ	Współczynnik przenikania [$10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]				Objętościowy strumień osmotyczny J_v [$10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	
	P_{Cl^-}		P_{OH^-}		Na ⁺	K ⁺
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺		
5% MOH/4M MCl	3,74	2,66	7,17	4,37	1,04	0,39
20% MOH/4M MCl	1,95	1,59	13,06	11,00	-0,09	0,12

Katodowa strona membrany była zwrócona w kierunku wodorotlenków; strona anodowa – w kierunku chlorków. Stężenie chlorków w roztworze wodorotlenku oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego, a przenikanie jonów OH⁻ do solanki określano, oznaczając stężenie jonów OH⁻ za pomocą pH-metru i elektrody kombinowanej. Przepływ osmotyczny mierzono stosując kalibrowaną kapilarę, wmontowaną poziomo w korpus dwukomorowego naczynka. Wyniki, w postaci współczynników przenikania MCl, MOH oraz objętościowego strumienia osmotycznego, zamieszczono w tab. 2. Dodatnia wartość strumienia osmotycznego oznacza przepływ w kierunku komory katodowej, natomiast ujemna – przepływ w kierunku roztworu MOH. Współczynnik przenikania P obliczono ze wzoru:

$$P = J_s d_M / \Delta c \quad (4)$$

gdzie: J_s – przepływ dyfuzyjny elektrolitu, d_M – grubość membrany, Δc – różnica stężeń elektrolitów oddzielonych membraną.

Omówienie wyników

Właściwości membrany w równowadze z roztworami chlorków i wodorotlenków, pęcznienie i sorpcja

Selektywność i opór membrany są w dużej mierze zależne od jej pęcznienia. Zaabsorbowana woda stwarza środowisko niezbędne dla transportu jonów i warunkuje ich ruchliwość, jest jednak przyczyną zwiększonej sorpcji elektrolitu. Wyniki przedstawione na rys. 3 potwierdzają wniosek, że ogólnie pęcznienie zmniejsza się ze wzrostem stężenia roztworu i zależy od rodzaju elektrolitu. W zakresie dużych stężeń membrana najmniej pęcznieje w roztworach KX (X = Cl, OH), najbardziej zaś w roztworach NaOH. Sorpcja elektrolitów zwiększa się ze wzrostem stężenia (rys. 2) i jest przyczyną ograniczonej selektywności membrany. Rzeczywistą miarą selektywności są jednak liczby przeniesienia kationów w membranie.

Liczby przeniesienia

Niedoskonałość strukturalna membrany oraz sorpcja powodują, że rzeczywista selektywność membrany jest mniejsza niż selektywność idealna ($\bar{t}_{1,real} < 1$). Szczególnie duże odchylenia zaobserwowano w roztworach NaOH (rys. 4b). W ciągu ostatnich 10 lat w zakładach DuPonta i Asahi Chemical prowadzono badania składu i budowy selektywnych membran nadających się do przemysłowego zastosowania.

Na podstawie tych badań opracowano metodę wytwarzania wielowarstwowych membran o zróżnicowanym składzie chemicznym (różnych grupach jonowych) i zwiększonej selektywności.

Wyniki przedstawione na rys. 4b wskazują jednak na to, że selektywność membrany Nafion 315 jest mniej zależna od stężenia, gdy jako elektrolit zewnętrzny stosuje się KOH. Selektwność membrany w badanych roztworach NaCl, KCl i KOH jest porównywalna (z zachowaniem ogólnej zależności spadku wartości \bar{t}_1 ze wzrostem stężenia) i jednocześnie znacznie większa niż w roztworach NaOH. Ponieważ wydajność prądowa (CE) jest ściśle związana z liczbą przeniesienia ($CE = \bar{t}_1$), zatem jest uzasadnione, iż wydajność prądowa elektrolizy KCl jest większa niż wydajność prądowa elektrolizy NaCl.

Przewodnictwo elektryczne membrany Nafion 315

Przewodnictwo membrany i roztworów przymembranowych wpływa na wydajność energetyczną procesu. Gdy prowadzi się elektrolizę tzw. metodą zerowej przerwy (zero gap or membrane gap process), jest istotne

tylko przewodnictwo membrany⁵⁾. W roztworach wodnych większa ruchliwość jonów potasu ($K^+/Na^+ = 1,47^{(6)}$) sprawia, że przewodnictwo roztworów MCl, MOH zwiększa się w następującym szeregu:



Natomiast przewodnictwo membrany w formie potasowej jest mniejsze niż przewodnictwo membrany w formie sodowej. Przyczyną tego jest podkreślana wcześniej różnica w pęcznieniu membrany. Mniejsze uwodnienie oznacza większe stężenie roztworu wewnętrznego membrany i większy opór przewodzenia

Dyfuzja i osmoza

Ograniczone pęcznienie membrany w formie potasowej oznacza również mniejsze przeniesienie dyfuzyjne chlorków do roztworu wodorotlenku (tab. 2). Potwierdza to wniosek wynikający z pracy Dylewskiego¹⁾ o porównywalnie większej czystości KOH w stosunku do NaOH dla podobnych warunków elektrolizy.

W roztworach bardzo stężonych przeniesienie osmotyczne jest niewielkie. Warto zauważyć, że w wypadku elektrolizy NaCl przepływ osmotyczny zachodzi w kierunku wodorotlenku (rozcieńczanie), podczas gdy w wypadku elektrolizy KCl – w kierunku przeciwnym (zateżnianie KOH). Stopień rozcieńczania (lub zateżniania) jest zależny od gęstości prądu warunkującej czas elektrolizy, tj. czasu kontaktu roztworów MCl i MOH z membraną.

Wnioski

Selektywność membrany Nafion 315 (wyrażana za pomocą liczb przeniesienia przeciwjonów) jest istotnie większa względem jonów potasu niż sodu. Jest to szczególnie widoczne wówczas, gdy membrana kontaktuje się z roztworami NaOH, KOH, jak w elektrolizie chlorków.

Ograniczone pęcznienie membrany w formie potasowej (w roztworach KCl, KOH) powoduje mniejszą sorpcję elektrolitów przez membranę. Zmniejsza to dyfuzyjny przepływ KCl do KOH i umożliwia uzyskanie wodorotlenku potasu o dużej czystości.

Przewodnictwo membrany w formie potasowej jest mniejsze niż przewodnictwo membrany w formie sodowej. Może to oznaczać większe zużycie energii elektrycznej w czasie elektrolizy KOH.

Otrzymano 1989.07.14

LITERATURA

1. R. Dylewski, B. Pisarska, *Przem. Chem.* (w druku).
2. M. Seko, S. Ogawa, K. Kimoto, *Perfluorinated Ionomer Membranes*, ACS Symp. Ser. 1982, 180, 365.
3. F. Hine, M. Yasuda, Y. Ogata, T. Kojima, *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 2336.
4. J. Surowiec, *Przem. Chem.* 1984, 63, 126.
5. K.H. Simmrock, *Design principles for chlorine membrane cells*, w: *Electrochemical Cell Design*, ed. R.E. White, Plenum Press 1984.
6. R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths 1959.

PRENUMERATA ● PRENUMERATA ● PRENUMERATA

Uprzejmie przypominamy Czytelnikom o złożeniu w listopadzie zamówienia na prenumeratę naszego czasopisma na I kwartał, I półrocze następnego roku i cały rok 1991.

Informację o warunkach prenumeraty zamieściliśmy w bieżącym numerze na II stronie okładki.

Szczegółowych informacji udziela Zakład Kolportażu Wydawnictwa Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT, Spółka z o.o. (ul. Bartycka 20, 00-716 Warszawa), skr. poczt. 1004, 00-950 Warszawa, tel. 40-00-21 wew. 293, 295, 299 lub 40-30-86 i 40-35-89.