



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

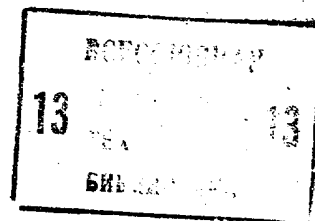
(19) **SU** (11) **1075986 A**

3 (51) **C 25 B 9/00**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



- (21) 2633305/23-26
(62) 2145943/23-26
(22) 05.07.78
(23) 20.06.75
(31) 481751
(32) 21.06.74
(33) США
(46) 23.02.84. Бюл. № 7
(72) Питер Ньютон Волмсли (Велико-британия)
(71) Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (США)
(53) 661.3.035(088.8)
(56) 1. Патент США № 3282875, кл. 260-29.6, 1966.
2. Заявка Франции № 2218942, кл. В 01 К 3/00, 25.01.74 (прототип).

(54) (57) ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ХЛОРА И РАСТВОРА ГИДРООКСИ ЩЕЛОЧ-

НОГО МЕТАЛЛА электролизом раствора хлорида щелочного металла, содержащий анод и катод, разделенные ионообменной мембраной из фторированного полимера, содержащего сульфонильные группы, присоединенные к атому углерода с, по крайней мере, одним атомом фтора, присоединенным к нему, отличающийся тем, что, с целью снижения энергозатрат, используют ионообменную мембрану из двух слоев полимера, причем один из слоев, составляющий $1/10-1/3$ толщины мембраны, состоит из слоя полимера с эквивалентным весом на 250-700 ед. большим эквивалентного веса полимера другого слоя, и мембрана установлена в электролизе так, что слой с большим эквивалентным весом обращен к катоду.

(19) **SU** (11) **1075986 A**

Изобретение относится к электрохимическому производству, в частности к электролизерам для получения хлора и раствора гидроокиси щелочных металлов электролизом раствора хлорида щелочного металла с использованием ионообменных мембран.

Известно применение ионообменной мембраны из фторированного полимера, содержащего сульфонильные группы [1].

Недостатком известной мембраны является ее невысокая прочность, что ведет к использованию сравнительно толстых мембран и, следовательно, к повышенным затратам энергии на проведение процесса.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является электролизер, содержащий корпус, разделенный на анодную и катодную камеры ионообменной мембраной, причем в качестве мембраны используют пленку типа "сэндвич", выполненную из гидролизованного сополимера тетрафторэтилена и сульфированного оксида перфторвинила с эквивалентным весом 900-1600 [2].

Недостатком известного электролизера является повышенный расход энергии на проведение процесса.

Целью изобретения является снижение энергозатрат.

Поставленная цель достигается тем, что в электролизере для получения хлора и раствора гидроокиси щелочного металла электролизом раствора хлорида щелочного металла, содержащем анод и катод, разделенные ионообменной мембраной из фторированного полимера, содержащего сульфонильные группы, присоединенные к атому углерода с, по крайней мере, одним атомом фтора, присоединенным к нему, используют ионообменную мембрану из двух слоев полимера, один из слоев, составляющий 1/10-1/3 толщины мембраны, состоит из слоя полимера с эквивалентным весом на 250-700 ед. большим эквивалентного веса полимера другого слоя, и мембрана установлена в электролизере так, что слой с большим эквивалентным весом обращен к катоду.

Ионообменные полимеры имеют дополнительную боковую цепь, содержащую сульфонильные группы, присоединенные к атомам углерода и имеющие включенными в них по крайней мере один атом фтора.

Полимеры могут быть изготовлены из мономеров, которые или фторируются, или в них атом фтора замещает виниловые соединения.

Полимеры могут быть изготовлены, по крайней мере, из двух моно-

меров, причем, по крайней мере, один мономер выбирается из одной из двух описанных групп. В первую группу входят фторированные виниловые соединения, например фтористый винил, шестифтористый пропилен, винилфторид, трехфтористый этилен, хлортрифторэтил, исчерпывающее фторированное соединение (алкилдивиниловый эфир), четырехфтористый этилен и их смеси. При использовании сополимеров при электролизе электролита желательно, чтобы исходный виниловый мономер не содержал водорода.

Во вторую группу входят сульфонилоосодержащие мономеры, содержащие исходные соединения - SO_2F и SO_2Cl .

Предпочтительным сополимером, используемым в пленке, является исчерпывающе фторированный углеводород, хотя могут быть использованы и другие сополимеры, содержащие атом фтора, соединенный с атомом углерода, который присоединен к сульфонильной группе полимера. Наиболее предпочтительным сополимером является сополимер четырехфтористого этилена и исчерпывающе фторированного соединения (3,6-диокси-4-метил-7-октенсульфонилфторид), содержащий по весу 10-60%, предпочтительнее 25-50%, последнего соединения.

Сополимер изготавливается при помощи известных методов полимеризации, применяемых для гомополимеризации и сополимеризации фторированных этиленов, в частности четырехфтористого этилена.

Используют пленку, в которой фторированный полимер составляет не более одной трети толщины пленки и имеет эквивалентный вес, по крайней мере, в 250 раз больше веса остальной части пленки.

С увеличением эквивалентного веса полимера удельное сопротивление полимера возрастает до значительной величины, что приводит к потреблению большего количества энергии. Желательно использовать пленку с относительно низким эквивалентным весом. Однако вследствие миграции анионов через пленку в процессе производства гидроокиси металла токовая эффективность уменьшается.

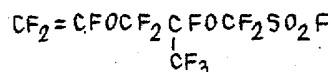
Миграция анионов уменьшается за счет тонкого барьерного слоя или оболочки, состоящей из имеющего высокий эквивалентный вес полимера, нанесенного на находящуюся в электролизере поверхность пленки, обращенную в сторону катода. Этот слой с высоким удельным электрическим сопротивлением составляет малую

часть толщины пленки и, следовательно, вызванное этим слоем увеличение полного удельного сопротивления относительно мало. Преимущества при использовании барьерного слоя превосходят недостаток, связанный с высоким эквивалентным весом полимера, имеющего высокое электрическое удельное сопротивление.

Существенным моментом при расположении составной пленки в электролитическом элементе является то, чтобы полимер с высоким эквивалентным весом был обращен в сторону катода электролитического элемента. Обратное расположение пленки в электролитическом элементе приводит к значительному снижению электрической эффективности.

Применение мембраны, содержащей барьерный слой разницей в эквивалентном весе меньше 250 и толщиной меньше 1/10, не приводит к улучшению свойств мембраны, с использованием более толстых слоев и полимеров с большим эквивалентным весом приводит к возрастанию сопротивления мембраны.

Пример 1. Пленки с определенными удельными эквивалентными весами (EW) получают из исходного сополимера, полученного из четырехфтористого этилена и



Сополимер превращают в ионную форму с сульфонильной группой вида $SO_3^-Na^+$ в процессе работы хлорно-щелочного элемента.

Составную мембрану, состоящую из пленки толщиной $1,27 \cdot 10^{-5}$ м и эквивалентным весом 1700 и пленки толщиной $10,16 \cdot 10^{-5}$ м с эквивалентным весом 1100, помещают в лабораторный хлорно-щелочной элемент между двумя плоскими металлическими электродами. Используемые электроды представляют собой сетчатый катод из нержавеющей стали и устойчивый титановый сетчатый анод, покрытый окислом благородного металла. Расстояние между пленкой, и каждым из электродов составляет приблизительно 1/3 дюйма (1 дюйм = 25,4 мм).

Со стороны анода в элементе циркулирует горячий ($80^\circ C$) водный раствор хлористого натрия, весовую

Составитель Т. Барабаш

Редактор Н. Рогулич

Техред Л. Коцюбняк

Корректор А. Зимоков

Заказ 545/54

Тираж 637

Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

концентрацию которого поддерживают на уровне 12-15%. Концентрация каустика горячего ($80^\circ C$) катализатора поддерживают на уровне 5-7 н. раствора, что достигают непрерывным добавлением воды в катализатор.

После того, как температура элемента достигает $80^\circ C$, через элемент пропускается ток, величина которого составляет 2 А/дюйм² мембраны. После трех дней непрерывной работы найдена эффективность гальванического элемента путем определения количества полученного каустика как функции количества электричества, прошедшего через элемент. Найденная эффективность составляет 85,6%, напряжение на гальваническом элементе 4,43 В, а концентрация каустика католита - 7,1 н., потребление энергии - 1,775 кВт·ч/фунт (454 г) хлора.

Пример 2. (сравнительный). Мембрана, состоящая из пленки толщиной $12,7 \cdot 10^{-5}$ м с эквивалентным весом 1200, аналогично примеру 1 установлена в лабораторном хлорно-щелочном гальваническом элементе. После двух дней непрерывной работы определена эффективность гальванического элемента, которая составляет 47,2%, напряжение - 3,34 В, а концентрация каустика - 6 н.

После дополнительных пяти дней непрерывной работы эффективность элемента равна 46,4%. Напряжение составляет 3,32 В, а концентрация каустика - 6,8 н. Таким образом, потребление энергии составляет 2,427 кВт·ч/фунт хлора.

Пример 3. (сравнительный). Составная мембрана, состоящая из двух слоев пленки толщиной $12,7 \times 10^{-5}$ м с эквивалентным весом 1100, установлена в лабораторном хлорно-щелочном гальваническом элементе, описанном в примере 1. После трех дней непрерывной работы определена эффективность гальванического элемента, которая составляет 38,6%, напряжение на гальваническом элементе - 3,32 В, а концентрация каустика в католите - 5,4 н., потребление энергии - 2,950 кВт·ч/фунт хлора.

Таким образом, расход энергии в предлагаемом электролизере значительно ниже, чем в известных при более высокой эффективности по току.