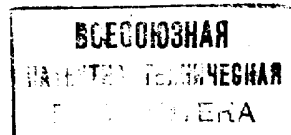




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- 1
- (21) 3552566/23-26
 - (22) 16.02.83
 - (31) 8204574
 - (32) 17.02.82
 - (33) GB
 - (46) 23.09.89. Бюл. № 35

(71) Империял Кемикал Индастриз ШПС (GB)

(72) Питер Джон Смит (GB)

(53) 621.3.035.3(088.8)

(56) Патент США № 4000057, кл. 204-296, 1977.

(54) СПОСОБ УСТАНОВКИ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

2

(57) Изобретение относится к способу установки в электролизер ионообменной мембраны из пленки сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира с сульфокислотными или карбоксильными ионообменными группами. Способ включает растягивание пленки по одной и/или двум ее осям при 20-210°C до увеличения ее поверхности на 35-330% и выдержку в течение 1-3 мин после растягивания при той же температуре. После растягивания пленку закрепляют в жесткую рамку электролизера. Способ позволяет снизить напряжение на электролизере на 5-10% за счет исключения провисания мембраны и образования на ней складок. 2 з.п. ф-лы.

Изобретение относится к способам установки ионообменной мембраны в электролизере.

Цель изобретения - снижение напряжения на электролизере при проведении электролиза за счет исключения складкообразования мембраны.

Предлагаемый способ установки в электролизер ионообменной мембраны позволяет исключить образование складок на мембранах. Цель достигается за счет того, что поверхность мембраны увеличивают на 35-330% путем растягивания ее по одной и/или двум осям при 20-210°C и после растягивания пленку выдерживают при температуре растягивания в течение 1-3 мин.

Растяжение мембраны может быть осуществлено путем пропуска мембраны вокруг и между валков, вращаю-

щихся с разными окружными скоростями, путем приложения растягивающего усилия к противоположной рамке или машине. Мембрану можно растягивать вдоль одной или двух осей, при растягивании мембраны вдоль одной оси к противоположным краям ее следует прикрепить полоски жесткого материала, чтобы предотвратить сокращение мембраны в направлении, перпендикулярном направлению растяжения.

После того, как растянутая и натянутая мембрана установлена в электролизере и закреплена в нем, при контактировании с электролитом, особенно при повышенной температуре до 95°C, имеющей место в хлор-щелочном электролизере, фиксированная часть из удлинения или доля его освобождается и мембрана стремится вернуться к ис-

ходному состоянию, чему препятствует ее крепление в электролизере. Стремление к сокращению компенсируется разбуханием мембраны при контактировании с электролитом и в результате мембрана остается в процессе эксплуатации несморщенной и натянутой.

Подвергнутая вытяжке мембрана, как правило, имеет толщину 0,1 - 2,0 мм. Температура, при которой проводится вытяжка мембраны, зависит от типа мембраны и обеспечивает плавление полимера мембраны. Растянутую мембрану подвергают отпуску, выдерживая ее в течение 1-3 мин в натянутом состоянии при температуре растяжения. После этого мембрану охлаждают до комнатной температуры, при которой не происходит быстрой релаксации напряжений в мембране при снятии внешних изделий. Для уменьшения вероятности повреждения мембраны вытяжку можно повторить 1-2 раза.

Наиболее коррозионностойкими в производстве хлора и щелочи являются мембраны из сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира с сульфокислотными или карбоксильными ионообменными группами.

Вытянутую и натянутую мембрану крепят путем зажима между прокладками или прикрепляют к рамке.

Пример 1. Прямоугольник 35x30 см вырезают из листа катионообменной мембраны толщиной 280 мкм, изготовленной из сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего группы карбоновой кислоты, обладающей ионообменной емкостью 1,3 миллиэквивалент на грамм.

К кромкам листа длиной 35 см прикрепляют полоски эластичной ПВХ-ленты, а к кромкам длиной 30 см прикрепляют полоски алюминия. Затем лист устанавливают в прибор Orienter Брюкнер Каро II и нагревают до 67°C в печи, связанной с прибором.

Затем лист растягивают за алюминиевые полосы со скоростью 1 м/мин до тех пор, пока расстояние между алюминиевыми полосами не увеличилось в 1,5 раза, причем ПВХ-ленты препятствуют сужению листа. Затем лист, оставаясь в приборе, вынимают из печи и охлаждают до комнатной температуры в потоке воздуха.

Процедуру нагрева листа до 67°C и охлаждения до комнатной темпера-

туры повторяют дважды, причем при первом повторении расстояние между алюминиевыми полосами увеличивается в 2,5 раза, а при втором повторении - в 4,2 раза по сравнению с исходным.

Полученную пленку катионообменной мембраны вынимают из прибора. Пленка слегка релаксирована в сторону исходного размера листа, толщина пленки составляет 80 мкм.

Изготовленная таким образом пленка катионообменной мембраны закрепляется в растянутом состоянии между парой прокладок из тройного этиленпропиленового каучука и устанавливается в электролизер, оборудованный никелевым сетчатым катодом диаметром 7,5 см и титановым сетчатым анодом с покрытием смесью RuO_2 и TiO_2 в отношении 35 RuO_2 : 65 TiO_2 по массе.

В анодное отделение электролизера заливают водный раствор 310 г/л NaCl с pH 8,0, в катодное - воду, после чего NaCl подвергают электролизу при 190°C, причем концентрация NaCl в анодном отделении в процессе электролиза составляет 200 г/л.

Хлор и обедненный раствор NaCl выводятся из анодного отделения, а водород и водный раствор NaOH (35% по массе) выводятся из катодного отделения. Электролиз проводится при плотности тока 1 кА/м² и при напряжении электролизера 3,01 В.

После эксплуатации в течение 20 дней электролизер открывают и производят осмотр катионообменной мембраны, которая оказалась натянутой и без морщин.

Для сравнения описанный процесс электролиза повторяют с катионообменной мембраной толщиной 280 мкм, т.е. не подвергнутой растяжению. При плотности тока 1 кА/м² напряжение составляет 3,1 В, а мембрана оказалась сморщенной и не натянутой.

Пример 2. Электролиз по примеру 1 повторяют при плотности тока 2 кА/м². Напряжение при этом составляет 3,24 В, а мембрана оказалась натянутой и без морщин.

При той же плотности тока напряжение на электролизере с мембраной толщиной 280 мкм и не подвергавшейся растяжению составляет 3,4 В, а мембрана оказалась ненатянутой и сморщенной.

Пример 3. Электролиз по примеру 1 повторяют при плотности тока

3 кА/м². В этом случае напряжение составляет 3,52 В, а мембрана при осмотре оказалась натянутой и без морщин.

При сравнительном электролизе с не-
растянутой заранее мембраной толщиной 280 мкм напряжение составляет 3,7 В, а мембрана при осмотре оказалась не-
натянутой и сморщенной.

П р и м е р 4. Образец катионооб-
менной мембраны размером 11,5x11,5 см из сополимера тетрафторэтилена и пер-
фторвинилового эфира, содержащего группы сульфокислоты в виде соли ка-
лия, оклеивают по кромкам ПВХ-лентой и зажимают в растяжной рамке. Мембра-
ну нагревают до 180°C и вытягивают
вдоль одной оси со скоростью
0,85 м/мин с коэффициентом 2,0. Затем
мембрану охлаждают до комнатной тем-
пературы и вытягивают из растяжной
рамки.

Эту мембрану устанавливают в элект-
ролизер по примеру 1 и проводят про-
цесс электролиза по примеру 2, т.е.
электролиз раствора NaCl при плотнос-
ти тока 2 кА/м², в ходе которого по-
лучают раствор NaOH с концентрацией
25% при КПД по току 50%. Напряжение
ячейки составляет 2,95 В.

При осмотре мембрана оказалась рас-
тянутой и без морщин.

Для сравнения проводят электролиз
с описанной мембраной, которая не
подвергается растягиванию. Ячейка ра-
ботает при напряжении 3,1 В, а NaOH
получают при КПД по току 57%.

При осмотре оказалось, что мембра-
на сморщена и нерастянута.

П р и м е р 5. Пленку катионооб-
менной мембраны из сополимера тетра-
фторэтилена и перфторвинилового эфи-
ра с карбоксильными ионообменными
группами толщиной 300 мкм подверга-
ют двухосному растягиванию при темпе-
ратуре: а) 20°C; б) 100°C; в) 210°C.
Скорость растягивания составляет
0,25 м/мин. После растяжения мембра-
ну выдерживают 1 мин при температуре
растяжения. Увеличение площади по-
верхности мембраны составляет: а) 43%;
б) 50%; в) 161%.

П р и м е р ы 6 и 7. Процесс рас-
тягивания мембраны проводят, как в
примере 5 за исключением того, что
время отпуска при температуре растя-
жения составляет 2 мин (пример 6) и
3 мин (пример 7). Усадка образцов по-

сле охлаждения составляет в примере 5
11%, в примере 6 10% и в примере 7 9%.
Дальнейшее увеличение времени отпуска
нецелесообразно, поскольку усадка
образцов не уменьшается.

П р и м е р 8. Мембраны, изготов-
ленные как описано в примерах 5-7,
испытывают в электролизере, описан-
ном в примере 1, в течение 30 дн:
при плотности тока 3 кА/м². Среднее
напряжение на электролизере 3,3 В.
Мембраны, которые извлекают через
30 дн из электролизера, оказались
несморщенными, без складок.

П р и м е р 9. Пленка катионно-
обменной мембраны из сополимера тет-
рафторэтилена и перфторвинилового
эфира, содержащая группы карбоксиль-
ного эфира, имеющая толщину 290 мкм,
сдавливается между плитами гидравли-
ческого пресса в течение 1 мин при
220°C, а давление составляет 175 кг/см².
Мембрану вынимают из пресса и под-
вергают охлаждению, толщина мембраны
становится равной 215 мкм. Вследствие
этого площадь поверхности мембраны
увеличивается на 35%.

П р и м е р 10. Пленку катионооб-
менной мембраны толщиной 290 мкм, как
в примере 10, растягивают по двум
осям при 67°C за счет приложения уси-
лия растяжения к противоположным сто-
ронам прямоугольной мембраны. После
охлаждения и снятия усилия растяже-
ния толщина мембраны оказалась рав-
ной 215 мкм, площадь поверхности уве-
личилась на 35%.

П р и м е р 11. Мембраны, изготов-
ленные, как описано в примерах 9
и 10, испытывают в электролизере, опи-
санном в примере 1, в течение 15 дн.,
среднее напряжение на электролизере
составляет 3,41 и 3,32 В при исполь-
зовании мембраны по примерам 9 и 10
соответственно. Средний выход по то-
ку 96%. Через 15 дн. электролиз пре-
кращается, а мембрану извлекают из
электролизера.

Мембрана, изготовленная методом
сдавливания, имеет складки, а мембра-
на, изготовленная методом растяже-
ния, оказалась без складок. Следова-
тельно мембрана, изготовленная растя-
гиванием пленки, обладает лучшими ха-
рактеристиками, позволяющими исклю-
чить складкообразование.

Таким образом, установка мембраны в электролизер по предлагаемому способу позволяет снизить напряжение на электролизере на 5-10% благодаря предотвращению провисания мембран и образования на них складок. Предлагаемые пределы увеличения поверхности мембраны при ее вытягивании обусловлены тем, что при увеличении поверхности меньше 35% положительный эффект не достигается, а при увеличении поверхности больше 330% теряется механическая прочность мембраны.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ установки в электролизер ионообменной мембраны из пленки сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира с сульфокислотными или карбоксильными ионообменными групп-

пами, включающий увеличение поверхности пленки при повышенной температуре, крепление ее в жесткую раму электролизера, отличающийся тем, что, с целью снижения напряжения на электролизере при проведении электролиза за счет исключения складкообразования мембраны, увеличение поверхности мембраны проводят путем растягивания пленки по одной и/или двум ее осям до увеличения ее поверхности на 35-330%.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что растягивание проводят при 20-210°C.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что после растягивания пленку выдерживают при температуре растягивания в течение 1-3 мин.

Составитель С. Барабаш

Редактор Н. Яцола

Техред Л. Олийнык

Корректор С. Черни

Заказ 5831/58

Тираж 605

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101