

Область техники

Изобретение относится к электрохимии, в частности, к способам проведения электролиза водных растворов солей, и может быть использовано для получения растворов солей кислородсодержащей кислоты хлора, например, гипохлорита натрия.

Предшествующий уровень техники

При разработке и усовершенствовании способов электролиза водных растворов солей важнейшим аспектом является увеличение выхода целевого продукта.

Существует ряд приемов, направленных на решение указанной проблемы, которые применяются в известных способах электролиза.

Известен электролитический способ получения раствора соли кислородсодержащей кислоты хлора, в частности, гипохлорита натрия, осуществляемый при циркуляции электролита в замкнутом контуре (SU, А, 783 363).

В указанном способе увеличение выхода целевого продукта достигается путем многократного использования раствора электролита, что способствует более полной конверсии исходного раствора соли.

Известен способ электролиза раствора хлорида щелочного металла с целью получения гипохлорита натрия, осуществляемый в электролизере с разделенными анодным и катодным пространствами (RU, С1, 2 057 821).

В процессе электролиза осуществляют подачу воды в катодную камеру для образования католита, а также в камеру, в которой происходит растворение твердой соли хлорида щелочного металла для образования исходного солевого раствора.

В указанном способе увеличение выхода целевого продукта достигается за счет донасыщения электролита свежими порциями исходного солевого раствора, а также за счет оптимальной организации процесса протекания электрохимических реакций в электролизере, разделенном рядом сепарационных перегородок.

Известен способ проведения электролиза раствора хлорида натрия с целью получения гипохлорита натрия (SU, А, 262 862).

Способ осуществляют в несколько стадий, пропуская электролит последовательно через ряд электролизных камер. При этом вначале осуществляют электролиз исходного солевого раствора, а затем в каждой камере осуществляют электролиз раствора, полученного в предыдущей камере и содержащего продукты электролиза и непрореагировавшую соль.

Увеличение выхода целевого продукта в указанном способе достигается за счет проведения процесса электролиза в несколько последовательных стадий при многократном использовании электролита, в результате чего происходит более полная конверсия исходной соли. Кроме того для обеспечения эффективности процесса электролиза электролит периодически

охлаждают в холодильных камерах, чем обеспечивается нормализация температурных условий протекания электрохимических реакций.

Раскрытие изобретения

В основу изобретения положена задача создания способа проведения электролиза водного раствора соли, в котором за счет применения нового приема, влияющего на равновесие электрохимических реакций в растворе электролита, удастся достичь увеличения выхода жидкофазного целевого продукта.

Поставленная задача решается тем, что в способе проведения электролиза водного раствора соли, включающем стадию электролиза исходного целевого раствора и последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора, содержащего продукты электролиза, согласно изобретению последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора осуществляют при разбавлении его водой.

За счет того, что в предлагаемом способе сначала осуществляют электролиз исходного солевого раствора, а затем проводят электролиз электролита, полученного на предыдущей стадии, удастся достичь более полной конверсии исходных реагентов, что, как известно, способствует повышению выхода целевого продукта.

При этом, как показали эксперименты, разбавление водой раствора электролита, полученного на предыдущей стадии, который содержит кроме неизрасходованных реагентов продукты электрохимических реакций, и последующее проведение электролиза указанного разбавленного электролита приводит к неожиданному увеличению выхода жидкофазного целевого продукта.

Это может быть объяснено тем, что уменьшение концентрации реагирующих веществ при разбавлении электролита водой ведет к смещению реакций гидролиза находящихся в растворе продуктов электрохимического превращения в сторону увеличения количества диссоциированных ионов, участвующих в образовании целевого продукта, и, как следствие, его выход значительно увеличивается.

Кроме того добавление воды в электролит способствует оптимизации температурных условий протекания электрохимических реакций, что повышает эффективность электролиза и также обеспечивает увеличение выхода целевого продукта. При этом, в зависимости от конкретно осуществляемого процесса электролиза, добавляют воду требуемой температуры.

Целесообразным является осуществлять разбавление водой раствора электролита при объемном соотношении раствора электролита и воды 1:(0,15 - 2), которое найдено в ходе экспериментальных исследований.

Краткое описание чертежа

На чертеже представлена схема, иллюстрирующая проведение предлагаемого способа в электролизере непрерывного действия.

Лучший вариант осуществления изобретения

Предлагаемый способ может быть осуществлен в электролизерах как периодического, так и непрерывного действия. При этом может быть использована одна и та же электролизная камера, позволяющая пропускать через нее увеличивающийся объем электролита вследствие разбавления его водой, или способ может быть реализован с использованием ряда электролизных камер одинакового объема, количество которых на каждой последующей стадии электролиза соответственно увеличивается по сравнению с количеством камер на предыдущей стадии.

В случае проведения процесса электролиза в электролизерах периодического действия приготовленный исходный раствор соли загружают в электролизер и проводят электролиз в требуемом для конкретного процесса режиме. По окончании процесса электролиза полученный раствор, содержащий непрореагировавшие исходные реагенты и растворенные продукты электрохимической реакции, в том числе и целевой продукт, разбавляют водой в соотношении объема раствора к объему воды 1:(0,15 - 2,00) и вновь подают на электролиз. По окончании процесса электролиза полученный раствор вновь разбавляют водой в указанном выше объемном соотношении и опять подвергают электролизу.

Операцию разбавления водой раствора, полученного на предыдущей стадии, с последующим его электролизом повторяют до тех пор, пока происходит заметное увеличение выхода готового продукта по сравнению с предыдущей стадией электролиза. Как показала практика, экономически целесообразным является 3-4 кратное повторение цикла разбавления электролита водой с последующим его электролизом.

Проведение процесса электролиза в электролизерах непрерывного действия, например, в проточном электролизере ящичного типа с неразделенными катодным и анодным пространствами, иллюстрируется схемой, представленной на чертеже.

Исходный солевой раствор подают в верхнюю часть электролитической ячейки 1 электролизера 2, в которой размещены электроды 3. В нижнюю часть электролитической ячейки 1 подают воду через патрубок 4.

Первая стадия электролиза исходного солевого раствора происходит в объеме электролитической ячейки 1, расположенной выше уровня подачи воды. Последующая стадия электролиза происходит при разбавлении раствора, содержащего непрореагировавшую исходную соль и продукты электрохимической реакции, в том числе и целевой продукт, и протекает в объеме электролитической ячейки 1, ограниченном по высоте уровнем подачи воды.

Раствор, содержащий целевой продукт, поступает в заэлектродное пространство, отделен-

ное от электролитической ячейки 1 перегородкой 5, через отверстие 6. Слив указанного раствора осуществляется через патрубок 7.

Требуемое соотношение объемов воды и электролита регулируется путем изменения расходов подаваемых исходного солевого раствора и воды.

Для лучшего понимания изобретения приводятся конкретные примеры его выполнения, а также примеры осуществления электролиза традиционным способом для сравнения с предлагаемым способом.

Пример 1.

Осуществляли электролиз 10% раствора хлорида натрия (NaCl) с целью получения раствора гипохлорита натрия (NaClO).

Электролиз проводили в электролизере периодического действия ящичного типа с неразделенным электродным пространством. Режим электролиза: напряжение $U=22$ В, плотность тока $f=(0,6 - 0,6)$ А/см².

Объем исходного солевого раствора - 3 дм³. Осуществляли первую стадию электролиза в течение 35 мин.

По окончании первой стадии количество в растворе составило 15,9 г (выход целевого продукта в приведенных примерах дается в пересчете на активный хлор).

К раствору, полученному на первой стадии, добавляли 3 дм³ воды с температурой $t=18^{\circ}\text{C}$, что соответствовало объемному соотношению раствора и воды 1:1.

Разбавленный водой раствор в объеме 6 дм³ подавали на вторую стадию электролиза. Режим электролиза не изменяли.

По окончании электролиза количество NaClO в растворе составило 36 г.

Аналогичным способом проводили третью, четвертую, пятую и шестую стадии электролиза. Перед каждой последующей стадией раствор, полученный на предыдущей стадии, разбавляли водой в объемном соотношении 1:1.

Количество NaClO в растворе после третьей стадии составило 72 г, после четвертой стадии - 96 г, после пятой - 120,8 г.

После проведения шестой стадии выход NaClO не увеличился по сравнению с пятой стадией, что свидетельствовало о нецелесообразности дальнейшего проведения процесса.

Таким образом, при разложении 3 дм³ исходного 10% солевого раствора, содержащего 300 г NaCl, было получено 120,8 г NaClO, что является очень высоким результатом для рассматриваемого процесса электролиза.

Пример 2 (сравнительный).

Проводили электролиз 10% раствора NaCl в количестве 3 дм³, как описано в примере 1, но без разбавления водой раствора на каждой из последующих стадий.

Количество полученного NaClO составило 15,9 г, на второй стадии - 21,0 г, на третьей стадии - 21,5 г, на четвертой стадии - 22,0 г. Даль-

нейшего увеличения количества NaClO не происходило.

Как показывает пример, значительного увеличения выхода целевого продукта получить не удалось. Количество NaClO , полученное по примеру 1, почти в 6 раз выше, чем в рассматриваемом примере.

Пример 3.

Осуществляли электролиз 10% раствора NaCl с использованием электролизера, приведенного на фиг. 1.

Расход солевого раствора - $220 \text{ дм}^3/\text{ч}$, расход воды - 33 дм^3 , что обеспечивало объемное соотношение раствора и воды 1:0,15.

Режим электролиза: напряжение $U=80 \text{ В}$, плотность тока $f=0,6 \text{ А/см}^2$.

Время нахождения электролита в рабочей зоне составило 18 с. Процесс электролиза длился 1 ч.

Общий объем раствора, полученного в результате электролиза, составил 253 дм^3 . Концентрация NaClO в полученном растворе составила $6,7 \text{ г/дм}^3$ (в пересчете на активный хлор).

Таким образом при разложении 10% раствора NaCl в течение одного часа выход целевого продукта составил 1695,1 г.

Пример 4 (сравнительный).

Осуществляли электролиз, как описано в примере 3, но без добавления воды.

Общий объем раствора, полученного в результате электролиза, составил 220 дм^3 .

Концентрация NaClO в полученном растворе составила $6,0 \text{ г/дм}^3$ (в пересчете на активный хлор), что соответствует выходу целевого продукта 1320 г.

Как видно из примеров 3 и 4, количество NaClO , полученного в примере 3, значительно превышает количество продукта, полученного в примере 4.

Затраты электроэнергии для реализации предлагаемого способа по примеру 1 и 3 составили 6,0 - 6,5 кВт на 1 кг гипохлорита натрия (в пересчете на активный хлор).

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют, что в случае проведения процесса электролиза по предлагаемому способу удастся достигнуть глубокой конверсии исходной соли (до 60% по активному хлору) при экономически приемлемых затратах электроэнергии.

Промышленная применимость

Предлагаемый способ прошел опытно-промышленные испытания и внедрен на ряде водопроводных станций, где с его помощью получали агент для обеззараживания воды, а именно, активный хлор. Способ внедрен, в частности, на Горской водопроводной станции (г.Сестрорецк), на Петродворцовых очистных сооружениях (г.Петродворец), на Ломоносовской водопроводной станции (г.Ломоносов), на Красносельской водопроводной станции (г.Пушкин).

При применении предлагаемого способа расход соли на производство 1 кг активного хлора составил около 3 кг, при этом расход электроэнергии для получения 1 кг активного хлора не превышал 5-6 кВт.

Следует отметить, что для промышленной реализации указанного способа использовалось оборудование, установленное на перечисленных выше водопроводных станциях, без его значительного конструктивного изменения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ проведения электролиза водного раствора соли, включающий стадию электролиза исходного солевого раствора и последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора, содержащего продукты электролиза, отличающийся тем, что последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора осуществляют при разбавлении его водой.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора осуществляют при разбавлении его водой при объемном соотношении раствора и воды 1:(0,15-2).

