

На правах рукопису

ТУЛЬСЬКИЙ Геннадій Георгійович

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ
ДІАФРАГМЕННОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ
ТА ЗНИЖЕННЯ ЕНЕРГОСПОЖИВАННЯ
У ВИРОБНИЦТВІ ХЛОРУ
ТА ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ**

05.17.03—Електрохімічні вироби

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Харків—1994



00756623 (Т)

АВ 30.722

Робота виконана у Харківському державному політехнічному університеті.

Науковий керівник:

—доктор технічних наук, професор А. К. Горбачов.

Офіційні опоненти:

—доктор технічних наук, професор В. І. Ларін;

—кандидат технічних наук, професор Ю. О. Савгіра.

Провідна установа — виробниче об'єднання „Хімпром“
(м. Первомайськ).

Захист відбудеться „22 „вересня 1994 р. о 11⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068. 39. 03
Харківського державного політехнічного університету
за адресою: 310002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розісланий „3 „серпня 1994 р.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Г. Я. Якименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Виробництво хлору та гідроксиду натрію є багатотоннажним та енергосмілим. При цьому близько 50 % цих речовин виробляється діафрагменним електролізом водних розчинів хлориду натрію. Не зважаючи на велику кількість робіт у цій галузі, проблеми інтенсифікації електролізу та зниження енергоспоживання, до певного часу, не вирішені у повній мірі. Питомі витрати електроенергії у діафрагменному електролізі, навіть з використанням сучасних електролізерів з ОРТА, знаходяться на рівні 2340-2450 кВт·г на 1 т NaOH (100 %), що відповідає к.п.д. по електроенергії 59-61 %. Питома продуктивність навіть найбільш потужних електролізерів на один - два порядки нижче у порівнянні з апаратами хімічної технології, що приводить до підвищеної матеріаломісткості електролізерів. Вирішення питання інтенсифікації діафрагменно-го електролізу водних розчинів хлориду натрію та зниження енергоспоживання у виробництві хлору та каустичної соли можливо на підставі моделювання розподілу потенціалу та струму в електролізерах.

Не вирішене і таке важливе екологічне питання діафрагменного електролізу - утилізація асбесту відпрацьованих діафрагм, який є канцерогенною речовиною.

Робота виконана у відповідності з планом важливіших науково-дослідних робіт, затверджених постановою Президіуму АН України N 251 від 20.05.81 р. (проблема 2.7.4.1) та N 474 від 27.12.85 (проблема 2.6.1.4) та проектом ІКНТ України N 3.3/399-93.

Мета роботи - продовжити розробку теоретичних основ інтенсифікації та зниження енергоспоживання у виробництві хлору та гідроксиду натрію:

- розробити математичні моделі розподілу потенціалу та струму по висоті хлорних діафрагменних електролізерів, які дозволяють шляхом розрахунків оптимізувати основні конструктивні елементи діафрагменних електролізерів;
- розробити спосіб регенерації відпрацьованого асбесту та дослідити фізико-хімічні властивості діафрагми на основі регенерованого асбесту;
- провести дослідно-промислову перевірку запропонованих рішень.

Наукове новизна. Запропоновані еквівалентні електричні схеми замінювання різних типів ячеек хлорного діафрагменного електролізу.

ра. На підставі еквівалентних електричних схем запропоновані математичні моделі розподілу потенціалу та струму по висоті вертикальних ячеек хлорного діафрагменного електролізера, в умовах газовиділення на електродах. Отримані розрахункові залежності густини струму та складових балансу напруги по висоті монополярних ячеек хлорних електролізерів промислової висоти, співпадають з експериментальними даними.

Отримана номограма залежності струмового навантаження на ячейку від висоти ячейки, міжелектродної відстані та рівномірності розподілу густини струму по висоті ячейки. Номограма дозволяє оцінити взаємний вплив зміни одних параметрів на інші. Розрахунки по математичним моделям розподілу потенціалу та струму дозволяють оцінити омичні втрати напруги в конструктивних елементах електролізера та оцінити шляхи їх зниження.

Запропонована додаткова впадина діафрагма, що дозволяє здійснити відвод виділяючогося хлору з затилля газопроникнених анодів та мінімізувати міжелектродну відстань.

Запропонована технологія регенерації азбесту в відпрацьованих діафрагмах.

Практична цінність роботи. На підставі розрахунків по математичним моделям запропонована конструкція біметалевих струмопідводів до ОРТА, дозволяючих знизити питомі витрати електроенергії на 71-105 кВт·г на 1 т NaOH (100 %). Використання поліпропіленової тканини (арт. 56286) як допоміжної анодної діафрагми дозволяє знизити міжелектродну відстань для ВГК-50/25 до 5 мм, що дозволить знизити питомі витрати електроенергії на 150-175 кВт·г на 1 т NaOH (100 %), або інтенсифікувати електроліз в 1,6 разів при тих же витратах електроенергії. Запропоновану номограму рекомендується використовувати при конструюванні хлорних діафрагменних електролизерів.

Запропонована технологія регенерації азбесту в відпрацьованих діафрагмах дозволяє заощадити 77 % використовуваного азбесту та вирішить важливу екологічну проблему - утилізацію відходів азбесту.

Конструкція біметалевого струмопідводу до ОРТА та технологія регенерації азбесту прийняті до впровадження на Первомайському ВО "Хімпром".

Анотація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях: VIII Всесоюзній конференції з електрохімії (м. Чернівці, 1983), V

Українській республіканській конференції (м. Ужгород, 1990), республіканській конференції "Ресурсозберегающие технологии в электрохимических производств" (м. Харків, 1987), "Экологические проблемы в области гальванотехники" (м. Київ, 1991).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 6 друкованих працях.

Обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 6 глав, висновків по розділі, списку використаної літератури 72 найменувань та додатків. Загальний обсяг складає 150 сторінок, у тому числі 24 рисунки та 12 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В першій главі узагальнені та проаналізовані літературні дані відносно: питань інтенсифікації та звиження витрат електроенергії в діафрагменному електролізі; сучасних уявлень про розподіл потенціалу та струму в діафрагменних електролізерах; конструкції сучасних діафрагменних електролізерів для електролізу водних розчинів хлориду натрію, що дозволило сформулювати мету та завдання дослідження.

В другій главі викладені методики проведення експериментів та описання експериментальних установок, у тому числі:

- вимірювання розподілу струму та потенціалу в вертикальному діафрагменному електролізері;
- проведення поляризаційних вимірів;
- визначення пористості діафрагми;
- визначення коефіцієнта протікання та середнього діаметру пор діафрагми;
- визначення електричного опору та звитістості пор діафрагми;
- математична обробка результатів експерименту.

У третій главі викладені теоретичні основи інтенсифікації та зниження енергоспоживання в діафрагменному електролізі водних розчинів хлориду натрію.

Електрохімічні процеси, що протікають з виділенням газів на електродах, є найбільш складними. На розподіл потенціалу та струму по висоті ячейки вертикального хлорного електролізера має вплив не тільки конструкційні параметри ячейки але й газонаповнення електроліту. Швидкість циркуляції рідини в міжелектродному просторі залежить від кількості виділюваного газу, яка визнача-

ється густиною струму та висотою ячейки. В свою чергу, розподіл густини струму по висоті ячейки пов'язаний з зміною омичного опору електроліта, що містить газ, а також з опором електродів. Тому був проведений теоретичний аналіз розподілу потенціалу та струму в різних типах вертикальних ячеек хлорного діафрагменного електролізера для обґрунтування та оцінки шляхів мінімізації омичних втрат та досягнення високої ефективності використання струму в сучасних промислових хлорних діафрагменних електролізерах. З цією метою запропоновані еквівалентні електричні схеми для різних типів ячеек хлорного діафрагменного електролізера та розроблені математичні моделі розподілу струму по їх висоті.

Ячейка, з паралельно розташованими електродами, розбивається по висоті на n частин. Кожна з таких частин розглядається як замкнений електричний контур, з відводом струму для всіх контурів при $x=0$. Тому напруга, яка падає на розглядаємі контури, буде однаковою, та буде дорівнювати напрузі на ячейці. Залежність поляризації від густини струму, у розглядаємому інтервалі густини струму апроксимується у лінійну залежність методом найменших квадратів.

Для монополярної ячейки хлорного електролізера, з відводом газів з фронтальної та задньої сторін вихідного аноду, баланс напруги у будь якій точці x по висоті ячейки описується рівнянням:

$$E - E_n = R_a \int_0^x I dx - \frac{dI}{dx} \cdot (R_a + R_k + R_d) - \frac{dI}{dx} \cdot \frac{R_0}{1 - 1,67 \cdot a \cdot (I_0 - I)} \quad (1)$$

де $E_n = E_a - E_k + E_d + \Delta E_a + \Delta E_k + U_k + U_{\text{конт}}$ - сумарне постійна, яке складається з різниці рівноважних електричних потенціалів, дифузійного потенціалу, постійних складовах поляризації аноду та катоду падіння напруги в катоді та контактах, які не змінюються по висоті ячейки; R_a - приведення опір аноду; R_k та R_d - перемічні опорами поляризації аноду та катоду; R_d - опір діафрагми; I_0 - струм, що підводиться до електродів одиничної висоти, R_0 - опір електроліту; a - постійна.

Продиференціював рівняння (1) та здійснивши перетворення одержали систему рівнянь першого порядку:

$$P(1) = - \frac{dI}{dx}$$

$$P(2) = \frac{1,67 \cdot R_0 \cdot (I(1))^2 + R_0 \cdot (1 - 1,67 a (I_0 - I))^2}{(R_a + R_k + R_d) \cdot (1 - 1,67 a (I_0 - I)) + R_0 \cdot (1 - 1,67 a (I_0 - I))} \quad (2)$$

яку вирішували чисельним методом Рунге-Кутти.

Систему рівнянь (2) вирішували при таких граничних умовах: якщо $x=0$, то $I=I_0$; $\Gamma=0$; $\rho_E=\rho_0$; $-\frac{dI}{dx} \Big|_{x=0} = \rho_0 + \rho_k + \rho_d + \rho_0$, а якщо $x=H$, то $I=0$.

Для порівняння показників роботи різних типів хлорних діафрагматичних електролізерів, відрізняючися струмовим навантаженням та висоток ячейки, запропоновано використовувати математичну модель (2) у зведеному вигляді. Для цього провели заміну змінних: x, I, i на змінні у зведеному вигляді: $\bar{x}=x/H$; $\bar{I}=I/I_0$; $\bar{J}=i/i_{op}$.

$$F(1) = -i_{op} \frac{d\bar{I}}{d\bar{x}}$$

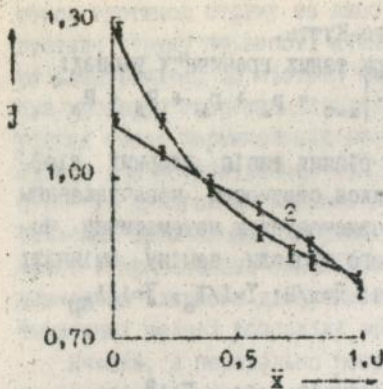
$$F(2) = \frac{1,67 \cdot a \cdot R_0 \cdot (F(1))^2 + R_0 \cdot J_0 \cdot \bar{I} \cdot (1 - 1,67aI_0(1 - \bar{I}))^2}{[(\rho_0 + \rho_k + \rho_d)(1 - 1,67aI_0(1 - \bar{I})) + R_0](1 - 1,67aI_0(1 - \bar{I}))}, \quad (3)$$

Отримана математична модель дозволяє обчислити розподіл зведених величин сили та густини струму по зведеній висоті вертикального хлорного діафрагматичного електролізера.

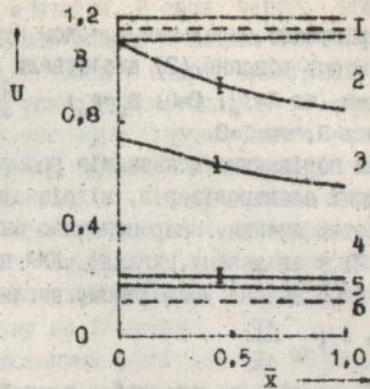
Для перевірки отриманої математичної моделі на адекватність були проведені розрахунки розподілу потенціалу та струму по висоті промислових електролізерів БГК-50/25, БГК-100, ДМ-50. Робота промислових електролізерів БГК-50/25 та ДМ-50 була смодельована ще й на дослідному лабораторному електролізері промислової висоти. Результати, приведені на мал. 1, показують задовільне співпадіння розрахункових величин (лінії) з даними, які отримані на лабораторному електролізері (крапки).

Аналізуючи мал. 1 можна прийти до висновку про значну нерівномірність розподілу густини струму по висоті промислових електролізерів. Так співвідношення початкової густини струму до кінцевої, по висоті електродів, для електролізера БГК-50/25 складає 1,58, а для ДМ-50 - 1,43. Початкова густина струму перевищує середню у 1,29 разів для БГК-50/25 та у 1,15 - для ДМ-50, а кінцева густина струму складає від середньої 0,81 та 0,80 відповідно. Причини такої нерівномірності можна визначити з аналізу зміни змінних складових балансу напруги по висоті електролізера (мал. 2). Основними причинами нерівномірності розподілу потенціалу та струму є збільшення електричного опору по висоті ячейки: аноду за рахунок нижнього підводу струму та аноліту за рахунок збільшення газонаповнення по висоті ячейки.

Падіння напруги в промисловому хлорному діафрагматичному елек-



Мал. 1. Розподіл густини струму по висоті ячейки електролізерів різних типів у зведених величинах. Тип ячейки: 1 - БГК-50/25; 2 - ДМ-50.



Мал. 2. Зміна змієних складових балансу напруги по висоті ячейки: 1- перенапряга виділення хлору; падіння напруги; 2-в аноді; 3-в аноліті; 4-у діафрагмі; 5-в катоді; 6-перенапряга виділення водню.

тролізері, з струмовим навантаженням 50 кА, складає 3,45-3,50 В, що перевищує теоретичну напругу розкладання використовуваного водного розчину хлориду натрію в 1,50-1,52 разів. Найбільший внесок в омичні втрати напруги в електролізері вносять: падіння напруги в аноді - 6-8 % від напруги на електролізері; падіння напруги в аноліті - 9-11 %; падіння напруги в діафрагмі - 17-20 %.

З метою зниження омичних втрат напруги в аноліті, розроблена нова конструкція ячейки монополярного хлорного електролізера з двома діафрагмами, які забезпечують відвод газів з ватилля газопроникливих (сітчатих чи перфорованих) електродів. Новизна такої конструкції підтверджена авторським свідоцтвом (а.с. 1528315). Від описаної раніш ячейки монополярного електролізера типу БГК-50 ця ячейка відрізняється додатковою діафрагмою, яка закріплена на аноді. За рахунок відводу видільного хлору, з ватилля газопроникливих анодів, з'явилася можливість зменшити міжелектродну відстань. Росла, в такій ячійці, подається у міждіафрагменний пр. 3-тір, що забезпечує певне протікання через катодну асбестову діафрагму.

Цю ячейку також розглядали, к н замкнутих електричних контурів по висоті ячейки, а підводом струму при $x=0$. З рівняння балансу напруги (1) виведені рівняння, які дозволяють обчислити си-

лу, і отину струму та падіння напруги в аноді для будь-якої крапки по висоті монополярної ячейки з відводом газів з затилля газопроникливого електродів:

$$I = I_0 \cdot \frac{\text{sh}(\beta(h-x))}{\text{sh}\beta h} \quad (4)$$

$$-\frac{dI}{dx} = i = \beta \cdot I_0 \cdot \frac{\text{ch}(\beta(h-x))}{\text{sh}\beta h} \quad (5)$$

$$U_a = \frac{I_0 \cdot R_a}{\beta \cdot \text{sh}\beta h} \cdot (\text{ch}\beta h - \text{ch}(\beta(h-x))) \quad (6)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{R_a}{R_a + R_k + R_d + R_{да} + R_0}} \quad (7)$$

де $U_{да}$ - падіння напруги в додатковій діафрагмі.

Розподіл густини струму по висоті лабораторного електролізера (крапки) та обчислене по математичній моделі (лінії) приведено на мал. 4. Відсутність газонаповнення у міжелектродному просторі обумовлює більш рівномірний розподіл густини струму по висоті електролізера. Співвідношення i_0/i_k складало 1,35 для лабораторних електролізерів, які були виготовлені з використанням конструкційних елементів промислових електролізерів БГК-50 та 1,28 для ДМ-50 при середній густині струму 1450 та 1675 А·м⁻² співвідносно. Падіння напруги в аноді ($U_a + U_{да}$) знизилося в дослідному електролізері, у порівнянні з промисловим аналогом, на 0,20-0,25 В.

Знизити до мінімуму омичні втрати напруги, у діафрагменному електролізі водних розчинів хлориду натрію, дозволяє біполярна конструкція ячейки з відводом газів з затилля газопроникливого електродів. Від описаних раніше монополярних ячеек, ця відрізняється тим, що 1 анод і катод мають боківий підвод струму до вносних електродів. Асбестова діафрагма на катоді та додаткова на аноді забезпечують відвод утворених газів з затилля газопроникливого електродів. Живильний розсіл подається у міждіафрагменний простір.

З рівняння балансу напруги (і), для даної біполярної ячейки, залежність для густини струму має вигляд:

$$-\frac{dI}{dx} = \frac{E - E_n}{R_a + R_k + R_d + R_{да} + R_0} \quad (8)$$

З рівняння (8), густина струму для біполярної ячейки хлорного вертикального діафрагменного електролізера не залежить від висоти електродів і для будь-якої крапки по висоті електролізера залишається

постійною. Так, при умовах електролізу, які використовувалися у попередніх розрахунках: $z=3,5$; $V: R_{II}=2,47$; $V: r=0,13 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$; $r_{II}=0,34 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$; $R_{II}=3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$; $R_{II}^a=0,33 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$; $R_{II}^a=0,98 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ — густина струму складала $2150 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, що майже в 1,5 разів перевищує середню густину струму в ЕК-50/25. При електролізі з $i_{\text{ор}}=1450 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ напруга на запропонованій ячійці складе 3,18 В. З цього бачимо, що використання біполярної конструкції ячійки хлорного вертикального електролізера замість монополярної, дозволяє інтенсифікувати процес в 1,5 разів, при однакових енерговитратах, або зменшити енергоспоживання на 235-245 кВт·г на 1 т NaOH (100 %), при однаковому навантаженні струму на електролізер.

З проведеного теоретичного аналізу розподілу потенціалу та струму по висоті різних типів ячеек вертикальних діафрагмових хлорних електролізерів можливо зробити наступні висновки:

1) головною причиною нерівномірності розподілу потенціалу та струму по висоті монополярних ячеек промислових хлорних діафрагмових електролізерів є газонаповнення електроліту та низька іонтома електропровідність титанових анодів;

2) до 90 % омичних втрат напруги, при електролізі водного розчину хлориду натрію, складають втрати напруги в аноді, електроліті та діафрагмі;

3) мінімальні омичні втрати напруги та найкращий розподіл потенціалу та струму спостерігається в біполярній ячійці з відносно газів з виливля виносних газопроникливих електродів.

У четвертій главі викладені результати з експериментального підтвердження можливості інтенсифікації та збиження енергоспоживання в хлорному діафрагмовому електролізі.

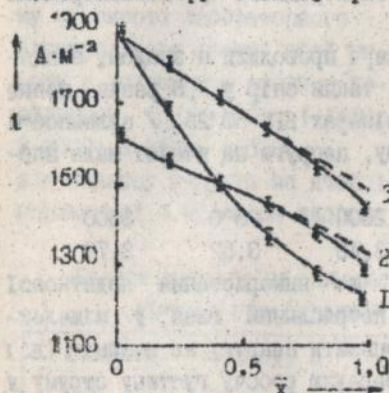
Чималі омичні втрати напруги в аноді пов'язані з відносно високим електричним опором титану, що використовується як конструкційний матеріал для ОРТА. Було визначено вплив опору аноду на показники електролізу, показано, що з зменшенням .. відбувається не тільки зниження напруги катоди і в аноді та падіння напруги на електролізері, але й збільшення рівномірності розподілу густини струму по висоті аноду. На підставі розрахунків по математичній моделі (2) були оптимізовані ведення опір та в'язота додаткового струмопідводу до ОРТА.

Для перевірки розрахункових даних було проведено іспити лабораторного але розівера промислової щільності. Моделювалася робота промислового електролізера з питомих опором струмопідводу до ОРТА

Вплив приведенного опору та висоти додаткового струмопідводу до ОРТА на показники роботи електролізера БГК-50/25 при $i_{op} = 1450 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Приведений опір аноду	$E_{я}$, В	ΔU_a , В	i_{op}/i_k
$5 \cdot 10^{-4}$ по всій висоті	3,50	250	1,71
$5 \cdot 10^{-5}$ на 1/3 висоті	3,43	168	1,57
$5 \cdot 10^{-6}$ на 1/2 висоті	3,40	99	1,47
$5 \cdot 10^{-8}$ на 2/3 висоті	3,39	73	1,44
$5 \cdot 10^{-8}$ по всій висоті	3,39	38	1,40

$5 \cdot 10^{-6}$ Ом на 2/3 висоті та по всій висоті струмопідводу. Іспити лабораторного електролізера показали, що використання підсиленого струмопідводу до ОРТА дозволило знизити напругу на електролізері з 3,50 В до 3,35 В, при тому же навантаженні струму, або збільшити навантаження струму на 15,2 %, при $E_{я} = 3,50$ В. Використання підсиленого струмопідводу призвело до більш рівномірного розподілу густини струму по висоті лабораторного електролізера (мал. 3, криві 2, 3) у порівнянні з розподілом густини струму на лабораторному електролізері типа БГК-50 (крива 1). Причому, використання підсиленого струмопідводу на 2/3 висоті аноду (безперервна лінія) та по всій висоті (пунктирна лінія) дають майже однакові результати.



Мал.3. Вплив опору струмопідводу на розподіл густини струму по висоті ОРТА.

Нами запропоновано, з метою мінімізації смічних втрат напруги в аноді, використовувати біметалічний струмопідвід до промислових ОРТА. Він складається з титанової трубки, яка злітає міддю чи алюмінієм та зварене титановими пробками з торців. Такі струмопідводи прив'язуються до ОРТА, у нижній його частині. Експеримен-

Проведені іспити лабораторного електролізера підтвердили задовільне співпадіння експериментальних даних (крапки) та розрахункових по математичній моделі (2) (лінії).

тальну перевірку впливу газового повнення та величини міжелектродного простору на роботу діафрагмового електролізера проводили на його лабораторній моделі. Для організації відводу хлору в затілку в електролізері використана додаткова діафрагма з тонкої поліпропіленової тканини (артикул 56286), яка щільно притиснута до вихідної перфорованої частини ОРГА. Ця додаткова діафрагма не перекриває нижню частину аноду, що забезпечує циркуляцію електроліта в міжелектродному просторі у простір поза вихідну перфоровану частину аноду.

З метою фіксації обумовленої міжелектродної відстані, між катодною та анодною діафрагмами розташована поліпропіленова сітка товщиною 1,5 мм з квадратними ячейками розміром 3x3 мм. Одночасно сітка сприяє рівномірному притисненню тканинної діафрагми до анода. Зафіксована міжелектродна відстань, разом з товщиною поліпропіленової діафрагми – близько 2 мм. Ресурси подавали у нижню частину анодного простору. У наслідок газовиділення спостерігалися природні циркуляції електроліта в міжелектродному у заелектродний простір анода.

Тести лабораторного електролізера і проводили в анодом, зважений опір якого склав $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом, такий опір у 2,5 разів менше за опір промислових ОРГА в електролізерах БГК-50/25. У залежності від середньої анодної густини струму, напруга на ячейці мала наступні значення:

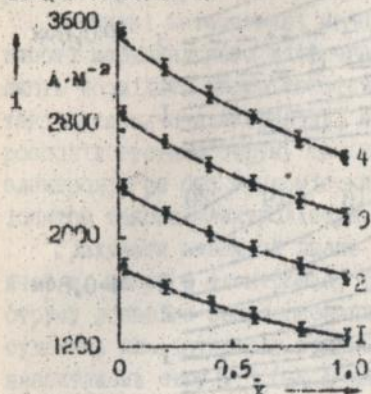
i , А·м ⁻²	1450	2000	2500	3000
$E_{я}$, В	3,10	3,40	3,52	3,79

Отримані результати показують, що використання додаткової анодної діафрагми, яка перешкоджає потраплянню газу у міжелектродний простір, дозволило значно знизити напругу на ячейці (д. і $i = 1450-2000$ А·м⁻²) або збільшити середню роботу густину струму у 1,7 разів без збільшення напруги на електролізері.

Розподіл потенціалу та струму в такому електролізері було вивчено для напруги 3,10-3,79 В. Проведені виміри на лабораторній моделі, а також виконані розрахунки розподілу густини струму по висоті ячейки. Величина $n_{до}$ складала для описаної анодної діафрагми $0,99 \cdot 10^{-4}$ Ом·м⁻².

Наведені на мал. 4 розрахункові (безперервні лінії) та експериментальні результати (к. пункти) показують їх задовільне співпадіння, що є (ідентичном адекватності об'єкта математичній моделі. Якісно відображаються газів) ватилля газопропускних електродів

обумовлює більш рівномірний розподіл густини струму по висоті ячейки. Відхилення від середньої густини густини струму не перевищує $100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.



Мал.4. Розподіл густини струму по висоті лабораторного електролізера при різних висотах в додатковій анодній діафрагмі. $i_{\text{ср}}$ ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$). 1-1450; 2-2000; 3-2500; 4-3000.

аналіз балансу напруги на ячійці з додатковою анодною діафрагмою у порівнянні з балансом напруги промислового електролізера (табл.2)

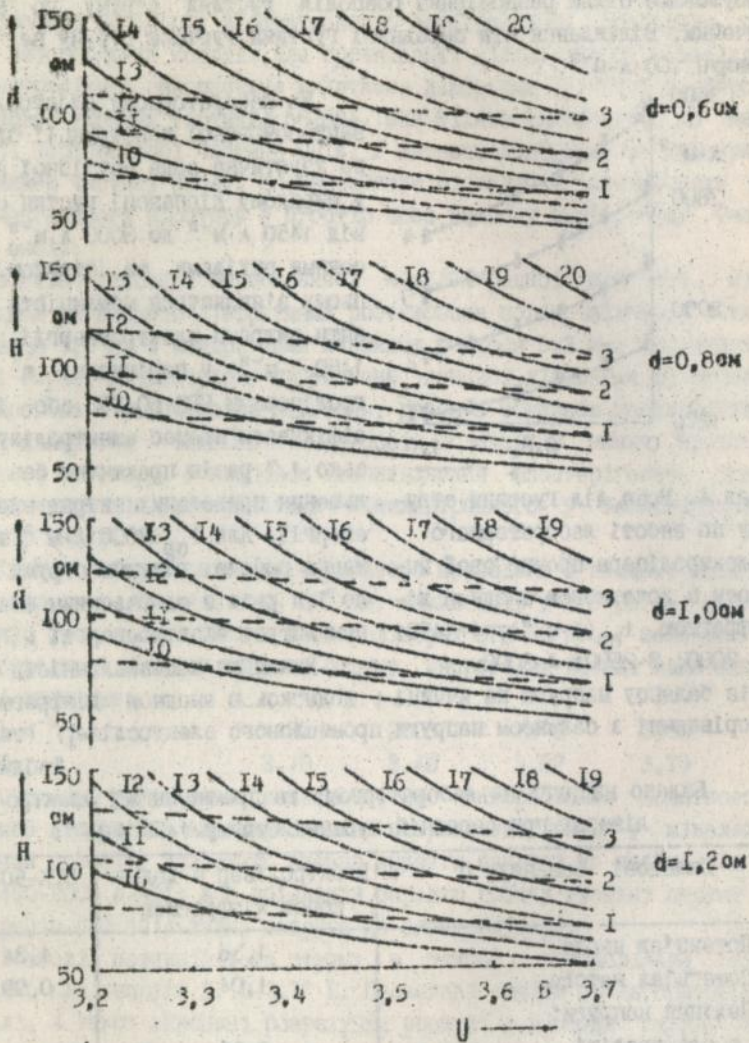
Таблиця 2.

Баланс напруги на лабораторному та промислового електролізерах при середній густині струму $1450 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Складові балансу, В	Електролізер з додатковою діафрагмою	БГК-50/25
Потенціал анода	1,56	1,34
Потенціал катода	-1,04	0,99
Падіння напруги:		
в електроліті	0,05	0,42
в діафрагмі	0,40	0,40
в додатковій діафрагмі	0,14	--
в контактах і електродах	0,11	0,32
Вимірювана напруга на електролізері	3,10	3,50

Цей аналіз складових балансу напруги підтверджує, що зниження те-

орія



Мал. 5. Номограмма для визначення основних характеристик діафрагмених хлорних електролізерів.

струми на дослідному електролізері відбувається за рахунок омичних витрат напруги в електроліті і не відповідає спожиттю питомої кількості електроенергії на 279 кВт·ч на t NaOH (100 %).

Отримані математичні моделі розподілу потенціалу та струму по висоті вертикального діафрагменного хлорного електролізера дозволяють дослідити вплив конструктивних параметрів електролізера на такі показники електролізу, як напруга, струмова навантаження, розподіл густини струму та складових балансів напруги по висоті електролізера без трудомістких та коштливих робіт по створенню та іспитам такого електролізера.

Урахувавши взаємний вплив змін міжелектродної відстані, висоти ячейки, напруги електролізу та рівномірності розподілу густини струму дозволяється запропонована номограма (мал. 5). Номограма побудована для інтервалу напруги електролізу 3,2–3,7 В; зведених навантажень струму 1,0–2,0 $\text{ка}\cdot\text{м}^{-2}$; товщини шару анодита mala наступні значення (мм): 6, 8, 10, 12. Зведений опір ОРТА дорівнює $5 \cdot 10^{-4}$ Ом, товщина асбестової діафрагми – 3 мм. Пульсирними лініями на номограмі зображені границі, на яких лінійна густина струму складає від початкової (%): 70, 80, 90.

Задякись питомими витратами електроенергії та продуктивністю електролізера, з допомогою номограми можливо визначити роботу висоту електродів, міжелектродну відстань та оптимізувати рівномірність розподілу густини струму. Приведена номограма може бути використана при проектуванні нових електролізерів або для визначення шляхів зниження питомих витрат електроенергії та інтенсифікації працюючих у наступний час хлорних діафрагменних електролізерів.

П'ята глава присвячена розробці та дослідженню процесу регенерації асбесту відпрацьованих асбестових діафрагм.

Покращення показників діафрагменного електролізу водних розчинів хлориду натрію, можливості його інтенсифікації, в значній мірі визначаються властивостями використовуваної діафрагми. Від стабільності її роботи залежить якість отримуваної каустичної соди, витрати електроенергії, мікроекономія пробіт електролізерів. У хлорних діафрагменних електролізерах, в основному, використовується осаджена діафрагма з хризотиллового асбесту. У процесі роботи електролізера, пори діафрагми забиваються з'єднаннями кальцію та магнію (солями "жорсткості"), присутніми у розсолі та продуктами корозії залізного катода. Відпрацьовані асбестові діафрагми вивільнюються з катодних блоків та вивозяться на евалку.

З метою з'ясування можливості повторного використання відпрацьованого хризотилового асбесту проведені наступні дослідження:

- 1) вивчена стійкість хризотилового асбесту до кислотної обробки;
- 2) розроблена методика кислотної регенерації відпрацьованих асбестових діафрагм;
- 3) досліджені фізико-хімічні властивості асбестових діафрагм, які виготовлені з регеноерованого асбесту;
- 4) проведені лабораторні та промислові іспити.

Дослідження стійкості хризотилового асбесту проводили у розчинах соляної кислоти при температурі 293 К. Іспити показали, що розчинення хризотил-асбесту, при $\text{pH}=1$ відбувається протягом перших 24 г, а при $\text{pH}=4$ - протягом перших 48 г, після чого зазначені крати маси хризотил-асбесту досягають постійної величини, яка дорівнює 3,8 % при $\text{pH}=4$ та 26 % при $\text{pH}=1$. Збільшення температури до 363 К сприяє зростанню втрат маси асбесту - 4 % при $\text{pH}=4$ та 28 % при $\text{pH}=1$. Корозія асбесту має інтенсивний характер у перші 2 години, після чого хризотил-асбест практично не руйнується. Мікроскопічні дослідження показали, що у процесі кислотної обробки відбувається часткове роздрібнення асбестового волокна.

Узявши за основу отримані дані, зроблено висновок, що під час кислотної обробки з хризотил-асбесту вививається не стійкі у кислому середовищі з'єднання. У кислих розчинах, після корозійних іспитів, виявлені йони заліза (до $0,17 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) та Mg^{2+} ($0,22-0,46 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$).

Проведені дослідження по очищенню відпрацьованого асбесту, змитою з катодних блсків діафрагменних хлорних електролізерів, від забруднюючих домішок з'єднань заліза, калцій, магнію. Проба вологого відпрацьованого асбесту піддавали кислотній обробці розчинами HCl концентрацією $1 \text{ M} - 3 \text{ M}$ та тривалістю до 75 хвил. У травильному розчині визначали концентрації Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} . Кислотна обробка відпрацьованого асбесту проводилась при 293 К.

На підставі проведених лабораторних досліджень була запропонована методика проведення кислотної обробки асбесту, який був змітий з катодних блсків електролізерів БГХ-50/25 та ДМ-50. Відпрацьований асбест, після промивки водою, піддавали кислотній обробці у розчині соляної кислоти з концентрацією $60-120 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ протягом 60-90 хвилин при перемішуванні. По закінченні кислотної обробки, асбестову пульпу відокремлювали від травильного розчину, нейтралізували 2 N NaOH та промивали водою. Регеноерований асбест

змінували з часом, який не був у роботі, у співвідношенні 1:1 та використовували для фільтрування асбестових діафрагм.

Порівняння фізико-хімічних характеристик асбестових діафрагм, які виготовлені з свіжого та суміші свіжого та регенерованого асбесту (табл. 3) доводить можливість використання регенерованого асбесту для виготовлення діафрагм хлорних діафрагменних електролізерів.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики асбестових діафрагм.

Найменування показника	Єд. вим.	Свіжий асбест	Суміш свіжого та регенерованого
Товщина діафрагми	мм	0,26 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01
Пористість диафрагми	%	55,4-57,7	59,8-60,9
Приведений опір діафрагми	Ом·см ²	2,76 \pm 0,05	2,38 \pm 0,05
Коефіцієнт звивістості пор		1,87-1,78	1,87-1,88
Абсолютний коефіцієнт протікання	см ³	0,145-0,150	0,170-0,176
Кількість пор	10 ⁶ ·шт·см ²	8,5 [*] -8,83	8,31-8,68
Середній діаметр пори	10 ⁻⁸ ·см	2,88-2,89	3,00-3,01

Запропонована методика регенерації відтрацьованих діафрагм хлорних діафрагменних електролізерів дозволяє вирішити важливу екологічну проблему – утилізацію концентрованих відходів асбесту.

У шостій главі наведені результати дослідно-промислових випробувань електролізерів БГК-50/25 з додатковими струмопідводами до ОРТА та діафрагмою, яка була виготовлена з використанням регенерованого асбесту.

Було встановлено та випробувано комплект анодів з додатковим струмопідводом до ОРТА електролізера БГК-50/25. Додаткові струмопідводи були виготовлені з титанових трубок діаметром 22x2 мм та довжиною 650 мм, які були загерметизовані та закриті з торців титановими заглушками. До кожного з 76 анодів дослідного електролізера був приварений один струмопідвід. Додатковий струмопідвід приварювали до бокового кінця анода, у чистій його частині. Діаметр та довжина струмопідводу обрані у відповідності з розрахунками по математичній моделі (2) і забезпечують падіння напруги в аноді

не більше 50 мА, при навантаженні струму 50 кА на електролізер.

Паралельно з дослідним, у серію, був підключений контрольний електролізер. Умови експлуатації дослідного та контрольного електролізера були однакові. Струмове навантаження 50-52 кА. Іспити проводили протягом 1280 діб. У термін іспитів проводили заміри напруги на дослідному та контрольному електролізерах, та також аналізували склад католіта і фіксували рівень аноліта. Під час зупинок, пов'язаних з важиною асбестової діафрагми, проводили візуальний контроль зварних швів на струмопроводах, який показав їх задовільний стан.

Напруга на дослідному електролізері була на 0,10-0,15 В вище, ніж на контрольному, що дає зменшення питомих витрат електроенергії на $70-106 \text{ кВт} \cdot \text{г}$ на 1 т NaOH (100 %). Концентрація NaOH в католіті дослідного та контрольного електролізерів майже однакова, а концентрація домішок (хлорид, гіпохлорит натрію) в дослідному електролізері вища, що можна пояснити більш рівномірним розподілом струму по висоті дослідного електролізера. Звляки більш на якому утримання домішок в католіті, рівень аноліта у дослідному електролізері підтримували нижчим, ніж у контрольному, що створювало більш "м'які" умови роботи діафрагми дослідного електролізера та дозволило збільшити термін її експлуатації у порівнянні з діафрагмою контрольного електролізера.

З метою перевірки результатів лабораторних дослідів по регенерації віштрацьованих асбестових діафрагм проведені дослідно-промислові іспити двох електролізерів БК-50/25 з діафрагмою, яка була виготовлена з використанням регенованого асбесту у суміші з свіжого у співвідношенні 1:1.

Литий віштрацьований асбест, у кількості 180 кг, піддали кислотній обробці у $100-120 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині HCl протягом 60 хвилин при температурі 293-295 К. По закінченні кислотної обробки асбест відокремили від травильного розчину, нейтралізували та промили водою. Регенований асбест, у суміші 1:1, зі свіжим використовували для виготовлення асбестової пульпи та нафільтровували діафрагми згідно з технологічним регламентом.

Іспити обох електролізерів з діафрагмами з регенованого асбеста проводили у цеху електролізу ПО "Хімпром" у регламентному режимі з навантаженням струму - 50-52 кА. Рівень розсолу над верхнім краєм катода регулювали, у залежності від концентрації NaOH , у межах 80-280 мм, температура розсолу в електролізері 378-

379 К. Подачи розсуду в електролізері здійснювалося від загального колектора.

Об'єкти в дослідними, у серії були встановлені контрольні електролізери в діафрагму, виготовленою у відповідності з регламентом цеху. У дослідних та контрольних електролізерах кожні тиждень аналізували місткість NaOH , NaClO та NaClO_2 у катодіті, місткість хлору, кисню та вуглекислого газу у хлоргазі, заміряли рівень аноліта та напругу на електролізері.

Обчислений розсіл, який коштував на електролізі, мав наступний склад (г·л⁻¹): NaCl — 300-312; Ca^{2+} — 0,0045-0,0180; Mg^{2+} — 0,0007-0,0019; Na_2CO_3 — 0,4-0,7; надлишкова щелочність 0,07-0,25; пром. ріст по ФБК 90-98 %. Як можна побачити в наведенні даних, шкідливі домішки (Mg^{2+} та Ca^{2+}), а також надлишкова сіль і щелочність коливалися в значних межах і перевищували її, даними норми. Цей факт означає, що іонити нових діаграм проходили у жорстких умовах.

Отримані результати підтверджують, що електролізери в діафрагму, яка виготовлена з суміші регенована або та свіжого асбеста, мають кращі показники роботи ніж контрольні. Так електролізер N 154 після 340 днів роботи мав рівень аноліта 140 мм, концентрацію NaOH в катодіті 120 г·л⁻¹ і NaClO_2 — 0,25 г·л⁻¹, що говорить про його високу працездатність. Рівень аноліта збільшувався повільно. Діафрагма оберігає спроможність до регулювання протікання і була змита тільки у зв'язку з зупинкою та консервацією всієї серії.

Діафрагма N 284 працювала 550 днів і також мала кращі показники у порівнянні з контрольним електролізером, який працював тільки 440 днів. За цей період електролізери зупинились 4 рази в незначних від них причин, але і у таких неблагоприємних для роботи діафрагматних електролізерів умовах, електролізер в діафрагму в регенованого асбеста мав кращі показники ніж контрольний, що підтверджується терміном його роботи та даними аналізу катодіта та замірів рівня аноліта.

Кількість хлору у хлоргазі в дослідних електролізерах був не вище ніж показники по хлору для всієї серії.

Наведені дані підтверджують високі експлуатаційні характеристики діаграм, а використання регенованого асбесту. Розроблена технологія дозволяє ліквідувати відход. асбесту на Первомайській / ВО "Хімпром" у кількості 60-55 т на рік, який у сукупому вигляді є

кондерогоною речовиною та заощадити 30 т на рік хризотилового асбесту.

В И С Н О В К И.

1. На підставі запропонованих еквівалентних схем різних типів ячеек вертикальних хлорних електролізерів розроблені математичні моделі розподілу потенціалу та струму по висоті ячейки, які дозволяють оцінити смічні втрати напруги в діафрагменному електролізері.

2. Теоретично та експериментально обґрунтовані шляхи зниження витрат електроенергії та інтенсифікації діафрагменного електролізу водних розчинів хлориду натрію.

3. Доведена можливість зниження питомих витрат електроенергії на 70-250 кВт·г на 1 т NaOH (100 %) у результаті зниження смічних витрат напруги в анодах та катоді.

4. Встановлено, що для зменшення смічних витрат напруги в анодах та раціонального використання титану достатньо підсилити струмопідвод на половину або на 2/3 висоти ОРТА. Найбільш раціональним є ступенчате підсилення струмопідвода.

5. Запропонована нова ячейка (з.с. 1528315) з додатковою анодною діафрагмою, яка забезпечує відвод виділяючогося хлору з ватилля виносних промислових електролізів, що дозволяє зменшити смічні втрати напруги в електролізі та інтенсифікувати процес електролізу без збільшення питомих витрат електроенергії.

6. Теоретичні та експериментальні результати узагальнені у вигляді номограм, яка зв'язує: навантаження струму, напругу на ячейці, висоту ячейки, міжелектродну відстань та рівномірність розподілу струму і дозволяє оцінити взаємний вплив зміни одних параметрів на другі. Номограму рекомендується використовувати при створенні нових електролізерів.

7. Вперше розроблена та опробована у промислових умовах технологія регенерації відпрацьованого асбесту, яка дозволяє заощадити 50 % асбесту і вирішити важливе екологічне завдання – утилізацію відходів асбесту, який є кондерогоною речовиною у сухому вигляді.

8. Результати досліджень фізико-хімічних характеристик діафрагми, виготовленої з використанням регенованого асбесту, підтвердили можливість використання такої діафрагми в промислових

хлорних електролізерах.

9. Проведеними дослідно-промисловими іспитами діафрагмних електролізерів БГК-50/25 з додатковими струмопідводами до ОГТА та діафрагмов, яке було виготовлено з використанням регенованого вапняку, підтверджена можливість зниження питомих витрат електроенергії на 70-105 кВт·г на 1 т NaOH (100 %) та збільшення терміну служби запропонованої діафрагми близько 1,5 разів.

Основний зміст, положення та висновки дисертації викладені у таких роботах:

1. Горбачев А.К., Потапов В.Н., Тульский Г.Г. Возможности снижения расхода электроэнергии при получении хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом. // Тезисы докладов Республиканской конференции "Ресурсосберегающие технологии в электрохимических производствах", г. Харьков. - 1987. - Т.1. - С.56-58.
2. Горбачев А.К., Горбатенко М.Ф., Тульский Г.Г. и др. О падежи напряжения в високонных сетчатых электродах и его влиянии на распределение тока. // Вестник ХПИ. - 1987. - № 246. - С.18-20.
3. Горбачев А.К., Потапов В.Н., Тульский Г.Г. Исследование распределения потенциала и тока в вертикальных ячейках для электролиза воды и водных растворов хлорида натрия. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии, г. Черновцы, - 1988. - С.42-43.
4. Горбачев А.К., Тульский Г.Г. Влияние газонаполнения электролита на процессы электро- и массообмена в диафрагменных хлорных электролизерах. // Тезисы докладов 5 Украинской республиканской конференции по электрохимии, г. Ужгород, - 1990. - Т.1. - С.17.
5. А.с. 1528815 СССР, МКИ С 25 В 9/00. Диафрагменный электролизер для получения хлора и каустической соды / Горбачев А.К., Потапов В.Н., Тульский Г.Г. и др. (СССР). - №4362640/31-26; Заявлено 12.01.88; Опубл. 15.12.89; Бюл. № 46.
6. Горбачев А.К., Потапов В.Н., Тульский Г.Г. Исследование и разработка путей повышения технологических показателей производства каустической соды и хлора. Вакл. отчет № гос.рег. 0187.0071226, № инв. 02.09.0011942, Харьков. - 1989.

Горбачев

УГОЛОВНО-ПРОЦЕСУАЛЬНИЙ КОДЕКС УКРАЇНИ
 ВІД 1960 РОКУ
 З ПЕРШИМ ДОДАТКОМ
 ВІД 1970 РОКУ
 ВІД 1985 РОКУ
 ВІД 1990 РОКУ
 ВІД 1995 РОКУ
 ВІД 2000 РОКУ
 ВІД 2005 РОКУ
 ВІД 2010 РОКУ
 ВІД 2015 РОКУ
 ВІД 2020 РОКУ

ЗМІСТ
 І. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ
 1. Мета та завдання Кодексу
 2. Сфера дії Кодексу
 3. Терминологія
 4. Принципи кримінального процесу
 5. Роль суду
 6. Роль адвоката
 7. Роль прокурора
 8. Роль слідчого
 9. Роль потерпілого
 10. Роль захисника
 11. Роль свідка
 12. Роль експерта
 13. Роль перекладача
 14. Роль спеціального консультанта
 15. Роль інших осіб
 16. Роль органів державної влади
 17. Роль органів місцевого самоврядування
 18. Роль органів громадського управління
 19. Роль органів неурядового правосуддя
 20. Роль органів волонтерства
 21. Роль органів волонтерства
 22. Роль органів волонтерства
 23. Роль органів волонтерства
 24. Роль органів волонтерства
 25. Роль органів волонтерства
 26. Роль органів волонтерства
 27. Роль органів волонтерства
 28. Роль органів волонтерства
 29. Роль органів волонтерства
 30. Роль органів волонтерства
 31. Роль органів волонтерства
 32. Роль органів волонтерства
 33. Роль органів волонтерства
 34. Роль органів волонтерства
 35. Роль органів волонтерства
 36. Роль органів волонтерства
 37. Роль органів волонтерства
 38. Роль органів волонтерства
 39. Роль органів волонтерства
 40. Роль органів волонтерства
 41. Роль органів волонтерства
 42. Роль органів волонтерства
 43. Роль органів волонтерства
 44. Роль органів волонтерства
 45. Роль органів волонтерства
 46. Роль органів волонтерства
 47. Роль органів волонтерства
 48. Роль органів волонтерства
 49. Роль органів волонтерства
 50. Роль органів волонтерства
 51. Роль органів волонтерства
 52. Роль органів волонтерства
 53. Роль органів волонтерства
 54. Роль органів волонтерства
 55. Роль органів волонтерства
 56. Роль органів волонтерства
 57. Роль органів волонтерства
 58. Роль органів волонтерства
 59. Роль органів волонтерства
 60. Роль органів волонтерства
 61. Роль органів волонтерства
 62. Роль органів волонтерства
 63. Роль органів волонтерства
 64. Роль органів волонтерства
 65. Роль органів волонтерства
 66. Роль органів волонтерства
 67. Роль органів волонтерства
 68. Роль органів волонтерства
 69. Роль органів волонтерства
 70. Роль органів волонтерства
 71. Роль органів волонтерства
 72. Роль органів волонтерства
 73. Роль органів волонтерства
 74. Роль органів волонтерства
 75. Роль органів волонтерства
 76. Роль органів волонтерства
 77. Роль органів волонтерства
 78. Роль органів волонтерства
 79. Роль органів волонтерства
 80. Роль органів волонтерства
 81. Роль органів волонтерства
 82. Роль органів волонтерства
 83. Роль органів волонтерства
 84. Роль органів волонтерства
 85. Роль органів волонтерства
 86. Роль органів волонтерства
 87. Роль органів волонтерства
 88. Роль органів волонтерства
 89. Роль органів волонтерства
 90. Роль органів волонтерства
 91. Роль органів волонтерства
 92. Роль органів волонтерства
 93. Роль органів волонтерства
 94. Роль органів волонтерства
 95. Роль органів волонтерства
 96. Роль органів волонтерства
 97. Роль органів волонтерства
 98. Роль органів волонтерства
 99. Роль органів волонтерства
 100. Роль органів волонтерства

Підписано до друку 31.05.94 р.
 Тираж 100 пр. Об'єм 1,25 л. в. Ум., - друк. а. I
 Безплатно Формат паперу 60x84 Сам. 2/64

Друкарня ХВУ, вул. Сумська, 77/79

15854

AB 30.722