

Klór és nátriumhidroxid előállítás

Tungler Antal emeritus professor

Klór alkáli elektrolízis

- Cruickshank már 1800-ban előállította a klórt elektrolízissel, mégis ipari eljárássá akkor vált, amikor kidolgozták a szintetikus grafit anódot és rendelkezésre állt a szükséges elektromos áram. Az 1800-as évek végén párhuzamosan fejlődött ki a diafragmás és a higanykatódos eljárás, míg a membrános technológiát az 1970-es években valósították meg ipari léptékben.
- Ugyanebben az időszakban a grafit anódokat kiszorították az aktivált titán anódok mind a diafragmás, mind a higanyos eljárásokban.
- A 19. században a klórt csak fehéritésre használták, termelése az 1940-es évektől növekedett jelentősen a PVC és poliuretán igényekkel együtt. Az aromás klórvegyületek, a propilénoxid, a klórozott szénhidrogén oldószerek és szervesetlen klórvegyületek előállítása szintén növelte a klór igényt. Jelenleg a Nyugat-Európai termelés 9 millió tonna körül van, a US 11,2 millió tonnás és Japán 4,2 millió tonnás termelése mellett, a világban 1994-ben 38 millió tonna klórt állítottak elő.
- A klór előállítása az egyik legnagyobb elektromos energia fogyasztó eljárás. Az egyes országok vegyiparának fejlettségét szokták klórtermelésével is jellemezni.
- A Budapesten működő klóralkáli üzemben klórt (sósavat) és marónátront (NaOH) gyártanak. Hasonló termékeket állítanak elő Balatofűzfőn is. A marónátront nagy mennyiségben szükséges a timföldgyártáshoz, ezért Kazincbarcikán a BVK keretében nagy kapacitású klóralkáli üzem épült, ahol a PVC-gyártásnak nagy mennyiségű klórra van szüksége, amit importált kősóból állítanak elő, a kelekező nátriumból pedig marónátront készül.

Klór alkáli elektrolízis

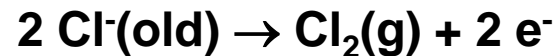
- Az elektrolízist eredetileg a *klór előállítására fejlesztették ki*, de az együtt képződő *lúg* is felhasználásra talált, mint például a textilkikészítés, mosószerek előállítása. A lúg termelés a molekulatömegek arányában 1,128 tonna NaOH / tonna Cl₂. A lúg általában 50%-os oldat formájában képződik, egyszerűen tárolható és szállítható is. Fontosabb felhasználási területei a következők:
 - szerves és szervetlen anyagok szintézise,
 - metallurgiai eljárások, alumíniumipar,
 - cellulóz és papíripar,
 - textilipar,
 - szappan és mosószergyártás,
 - vízkezelés,
 - fogyasztási cikkek.
- A *hidrogén* szintén a klór gyártás mellékterméke, 28 kg keletkezik 1 tonna klór előállításánál. Felhasználása lehet tüzelőanyagként, nagyobb vegyi üzemekben hidrogénezési reakciókhoz, metanol, ammónia szintézishez, sósav, hidrogénperoxid előállításához.

Eljárások

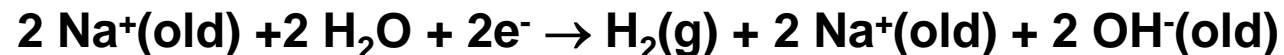
A klór előállítására szolgáló három eljárás (higanyos, diafragmás, membrános) elsősorban abban különbözik egymástól, hogy miképpen oldják meg az anódon keletkező klór és a katódon képződő lúg és hidrogén elválasztását.

A NaCl oldat elektrolízisének alapelve a következő:

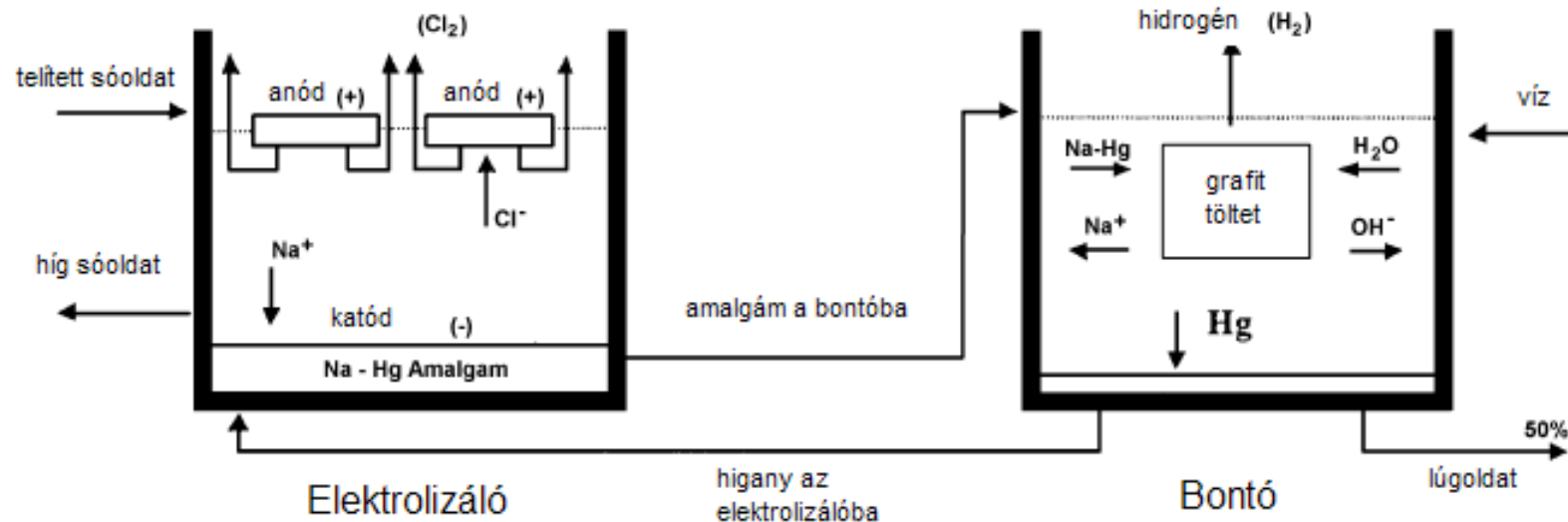
- az anódon a klorid ionok oxidálódnak és klórt adnak,



- a katódon a higanyos eljárásnál nátrium/higany amalgám képződik, amiből a bontóban vízzel hidrogén és NaOH keletkezik, a membrános és diafragmás cellákban vízbontás megy végbe hidrogén és OH^- ionok képződése mellett.



Higanyos elektrolizáló és bontó cella elvi működése

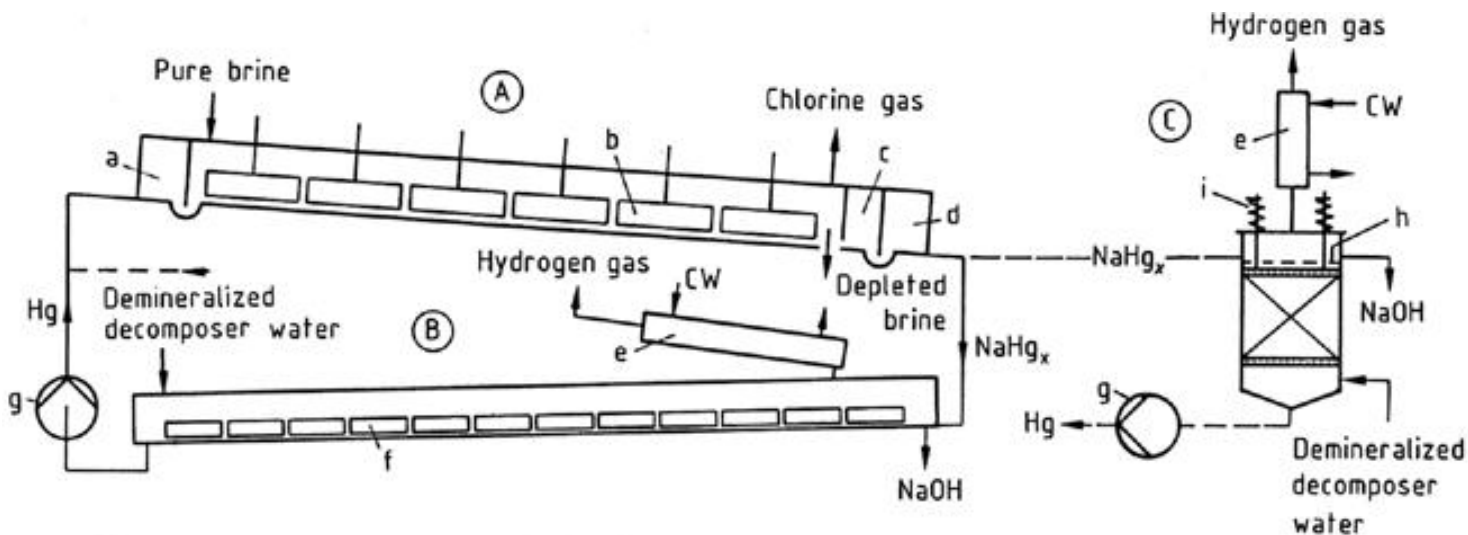


A higanyos cella működése azon alapul, hogy a hidrogén túlfeszültsége nagy a higanyon, ezért a nátrium válik le. A sóban lévő szennyezések (pl. V) csökkenthetik ezt a túlfeszültséget, emiatt hidrogén válhat le a Hg katódon és bejuthat a klórgázba. Ez veszélyes, mert a hidrogén a klórral is, ugyanúgy mint az oxigénnel, már 4%-os mennyiségben robbanó elegyet alkot.

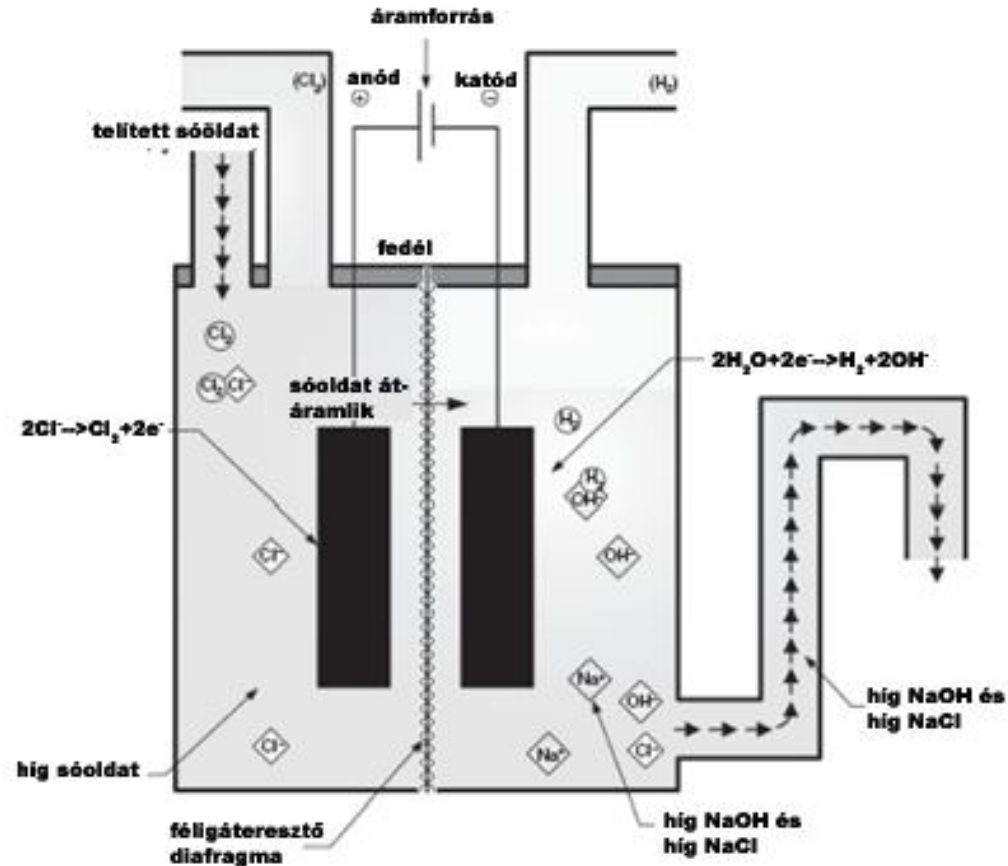
Higanykatódos NaCl elektrolízis

- A) Hg cella:** a) Hg bevezetés; b) Anódok; c) végrekesz; d) mosórekesz
B) Vízszintes bontó: e) Hidrogén gáz hűtő; f) Grafit lemezek; g) Hg szivattyú
C) Függőleges bontó: e) Hidrogén gáz ; g) Hg szivattyú; h) Hg elosztó;
i) Tömítés szorító rugók

- Az elektrolizáló cellában titán fémanódok sűrűn helyezkednek el. A telített sóoldat és a higany a kamra vékonyabb oldalán lép be, a higany a katód. A keletkezett klórgáz kibuborékol és elvezetik.
- A keletkezett fém nátrium híg amalgámot képez a higannyal és a keletkezett hidrogén is az amalgámba kerül.
- A bontócellába jutó higany-amalgám grafit katalizátorokon hígítóvíz hatására elbomlik és a fém nátrium reagálva a vízzel NaOH-t és H₂-t szolgáltat.



Diafragmás NaCl elektrolízis

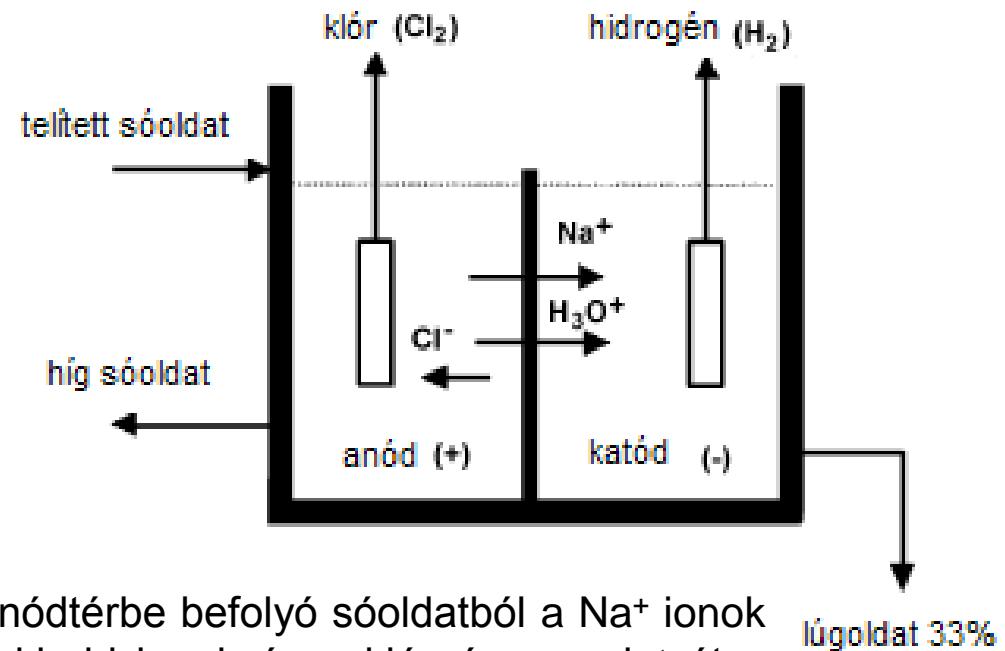


- Telített sóoldat lép be az anódtérnél, áthalad a diafragmán és felhígulva NaOH-dal keverten lép ki a katódtérnél
- Klórgáz képződik az anódtérben, hidrogénház a katódtérben. Az áramlás miatt a H₂ gáz nem tud átmenni az anódtérbe és a hidroxid nem jut át az anódtérbe
- Az NaOH-ot a NaCl-től bepárlással választják el (a NaOH oldhatósága sokkal nagyobb!)

Membrános NaCl elektrolízis

Ennél az eljárásnál az anódot és a katódot vízzáró, ion-vezető membrán választja el, a sóoldat az anódtérben áramlik, ahol a klorid ionok klórrá oxidálódnak. A nátrium ionok a membránon átjutva a katódtérbe kerülnek, ahol lúgoldal áramlik. Ide vezetik be az ionmentes vizet, amiből hidrogén és hidroxil ionok lesznek, ez utóbbiak a nátrium ionokkal 32-35%-os töménységű lúgot adnak. A kimerült sóoldatot szilárd NaCl hozzáadásával, a lúgoldatot bepárlással töményítik.

A katód anyaga nikkel vagy saválló acél, felületén katalitikus hatású bevonattal, mint például Ni-NiO. Az anód a már ismertetett Ti nemesfémoxid bevonattal. A membrán anyaga perfluorozott polimer, karboxil csoportok vannak rajta a katódos oldali rétegben, míg az anódos oldalon szulfonsav csoportokat építenek a polimer rétegbe, a membránt teflon szálakkal erősítik. Élettartamuk 2-5 év közötti.



- Az ioncserélő membrán lehetővé teszi az anódtérbe befolyó sóoldatból a Na^+ ionok és egy kevés víz katódtérbe jutását, de a klorid ionok és a klórgáz nem jut át a membránon. A katódtérben keletkező OH^- ionok sem jutnak át az anódtérbe.
- A telített sóoldat az anódtérbe alul lép be és a felhígult oldat felül lép ki.
- A membrán eltömődésének megakadályozására a Ca^{2+} és Mg^{2+} lecsapják, szűrik és kationcserével tisztítják .

Elektrolízis technológiák értékelése

Folyamat	Előnyök	Hátrányok
Diafragmás 50%	Bányászati sóoldat használata, kis elektromos energia fogyasztás	Azbeszt használata, nagy gőzfogyasztás a lúg betöményítésnél, gyenge lúg és klór minőség, érzékeny a nyomásváltozásra
Higanyos 20%	50 % -os lúg közvetlenül a cellákból, tiszta klór és hidrogén, egyszerű sóoldat tisztítás	Higany használat, szilárd só használata szükséges, drága cella működtetés, drága környezetvédelem, nagy területigény
Membrános 30%	Kis teljes energia igény, kis beruházási költség, olcsó cella működtetés, tiszta lúg, kis érzékenység a cella terhelés változásra és leállásra, továbbfejlesztések várhatóak	Szilárd só használata, tiszta sóoldat kell, nagy a klór oxigéntartalma, drágák a membránok

	Higanyos	Diafragma	Membrán
Aramsűrűség (kA/m^2)	8 - 13	0.9 - 2.6	3 - 5
Cella feszültség (V)	3.9 - 4.2	2.9 - 3.5	3.0 - 3.6
NaOH koncentráció (wt%)	50	12	33-35
Energia fogyasztás (kWh/MT Cl_2) adott áramsűrűségnél (kA/m^2)	3360 (10)	2720 (1.7)	2650 (5)
Gőz felhasználás (kWh/MT Cl_2) 50%-os NaOH előállításánál	0	610	180

1000kg klórgáz termelés mellett 1128kg 100%-os NaOH és 28 kg hidrogén keletkezik

Alkáli-klorid elektrolízis hazánkban

A Borsodchem üzemében működik klór gyár – alkáli klorid elektrolízis –
higanykatódos De-Nora és membráncellás –Japán Chlorine Engineers
technológiák

Összefoglalás

Kősó elektrolízise szolgál a klór és a nátronlúg előállítására

3 féle eljárás van: higanykatódos, diafragmás, membrános (jelenleg már csak az utóbbi változatból építenek újat).

Mindháromnak vannak előnyei és hátrányai is, környezetvédelmi szempontból a membrános marad versenyben.

Elektrokémiai reakciók a higanykatódos eljárásban

- [1] $2\text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (anódos reakció)
- [2] $2\text{Na}^+ + 2\text{Hg} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{Na}$ (Hg-ban) (katódos reakció)
- [3] $2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{Hg} \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Na}$ (Hg-ban)
- (összesített cella reakció)
- [4] 2Na (Hg-ban) + $2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Hg}$
- (bontási reakció)
- [5] $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- (összesített folyamat reakció)

Elektrokémiai reakciók a membrános és diafragmás eljárásokban

- 1] $2\text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (anódos reakció)
- [2] $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (katódos reakció)
- [3] $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (összesített ionos reakció)
- [4] $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- (összesített reakció)
- [5] $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \Rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- (mellék reakció)
- [6] $3\text{NaOCl} \Rightarrow \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$
- (mellék reakció)