

Mariusz NOWAK<sup>1</sup>

## OTRZYMYWANIE GAZOWEGO CHLORU Z ROZTWORÓW ODPADOWEGO KWASU SOLNEGO METODĄ ELEKTROLIZY MEMBRANOWEJ

**Streszczenie.** Szybki rozwój przemysłu tworzyw sztucznych stwarza konieczność zagospodarowania bądź utylizacji dużych ilości odpadowego chlorowodoru lub kwasu solnego. Przedstawiono wyniki badań nad elektrochemiczną metodą rozkładu kwasu solnego, w której produktami są: wodór i gazowy chlor. Określono wpływ stężenia kwasu i gęstości prądu na wydajność prądową procesu. Potwierdzono możliwość zastosowania proponowanej metody do utylizacji odpadowych roztworów kwasu solnego, powstających przy produkcji chloropochodnych związków organicznych.

## GENERATION OF GASEOUS CHLORINE BY THE MEMBRANE ELECTROLYSIS OF WASTE HYDROCHLORIC ACID

**Summary.** Rapid development of the plastics industry causes problems connected with the disposal of steadily growing amounts of waste hydrogen chloride and hydrochloric acid. In the paper, presented are findings of the investigations performed into the electrochemical decomposition of hydrochloric acid to give hydrogen and chlorine gases. Determined is the effect of the acid concentration and current density on the current efficiency of the process. The usability of the method was confirmed in case of by-produced HCl waste solutions, coming from an organic synthesis.

### 1. Metody utylizacji odpadowych roztworów kwasu solnego

Gazowy chlor jest ważnym surowcem w wielu dziedzinach współczesnej chemii przemysłowej. W większości reakcji chlorowania związków organicznych połowa ilości użytego chloru wiąże się z wypieranym wodorem, tworząc gazowy chlorowodór.

---

<sup>1</sup> Instytut Chemii Nieorganicznej, 44-100 Gliwice, e-mail: mnowak@ichn.gliwice.pl

Ze względu na znaczny rozwój przemysłu tworzyw sztucznych oraz produkcję wielu różnych chloro- i fluoropochodnych problem zagospodarowania bądź utylizacji chlorowodoru i kwasu solnego nabiera w ostatnich latach coraz większego znaczenia.

Najprostszą metodą utylizacji odpadowego chlorowodoru jest jego absorpcja prowadząca do otrzymania technicznego kwasu solnego i stosowania go zamiast kwasu wytwarzanego z bezpośredniej syntezy chloru i wodoru. Otrzymywany w ten sposób kwas solny, ze względu na zawartość zanieczyszczeń organicznych, ma ograniczone zastosowanie. Można więc przyjąć, iż jedynym perspektywicznym kierunkiem utylizacji odpadowego kwasu solnego jest jego rozkład z wytworzeniem gazowego chloru, który może być następnie ponownie użyty do syntezy. Znanych jest kilka metod konwersji odpadowego chlorowodoru bądź kwasu solnego.

### 1.1. Metoda Deacona

W metodzie tej ogrzany suchy chlorowodór miesza się z tlenem i wprowadza do reaktora konwersji. Katalizatorami procesu są stopione sole chlorku potasu i chlorku żelaza (II) lub chlorki miedzi w warstwie fluidalnej. Utlenianie chlorowodoru powietrzem w obecności chlorków miedzi jako katalizatorów zostało opracowane przez Deacona już w 1868 roku [1]. Metodę opracowano w celu zagospodarowania kwasu solnego, powstającego ubocznie podczas wytwarzania sody metodą Leblanca. Z chwilą upowszechnienia się procesu Solvaya metoda Leblanca straciła na znaczeniu. Dopiero w latach sześćdziesiątych bieżącego stulecia, w okresie dynamicznego rozwoju przemysłu chemicznego, a zwłaszcza organicznego, odżyło zainteresowanie procesem Deacona.

### 1.2. Metoda nitrozyłowa

Proces polega na utlenianiu chlorowodoru i kwasu solnego tlenkami azotu w obecności kwasu siarkowego. Powstaje wówczas kwas nitrozylosiarkowy ( $\text{NOHSO}_4$ ), który w reakcji z chlorowodorem tworzy chlorek nitrozyłu ( $\text{NOCl}$ ), a następnie pod wpływem tlenu rozpada się na  $\text{NO}_2$  i  $\text{Cl}_2$ . Powstające tlenki azotu są powtórnie absorbowane w kwasie siarkowym z wytworzeniem kwasu nitrozylosiarkowego.

Sumaryczny proces przebiega zgodnie z reakcją (1).



Przemiana chlorowodoru do chloru jest prawie całkowita, a gazowy chlor jest osuszany w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 1.3. Utlenianie chlorowodoru ozonem

Metoda ta może stanowić alternatywę chemicznych procesów utylizacji odpadowego chlorowodoru [2]. Proces prowadzony w reaktorze barbotażowym przebiega z dużą wydajnością. Wadą jest jednak małe stężenie chloru w gazie wylotowym, zależne od stężenia ozonu w mieszaninie gazowej, wprowadzanej do reaktora.

### 1.4. Metoda elektrolizy bezpośredniej

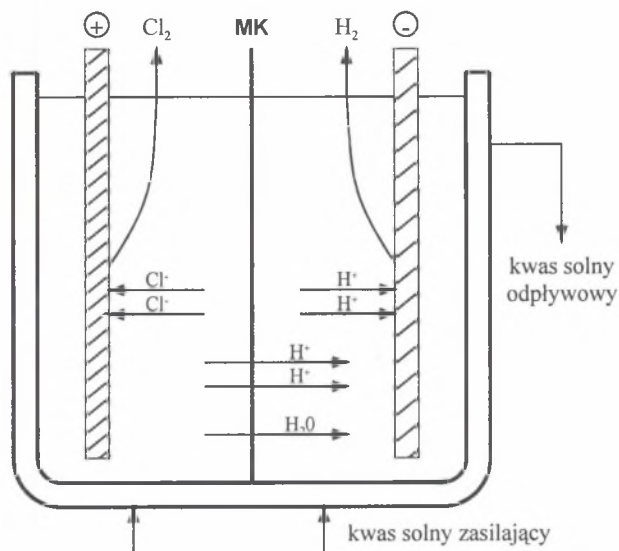
Sumaryczny proces elektrolizy przedstawia reakcja (2)



Ze względu na wybuchowy charakter mieszaniny gazowego chloru i wodoru produkty elektrolizy muszą być rozdzielone. Na skalę przemysłową proces ten jest realizowany w elektrolizerach przeponowych, gdzie rolę separatora (diafragmy) pełnią gęste tkaniny z chlorowanego (perchlorowanego) polichlorku winylu [3]. Jeżeli przerabianym odpadem jest gazowy chlorowódor, to kwas solny krąży w obiegu zamkniętym pomiędzy absorberem (w którym stężenie HCl wzrasta) a elektrolizerem (w którym stężenie to zmniejsza się w wyniku przebiegu reakcji elektrodowych). W przypadku utylizacji kwasu solnego, który nie jest dosycany, żądany stopień przereagowania HCl przyjmuje się na podstawie kompromisu między względami natury ekonomicznej i ekologicznej, ponieważ rozcieńczony kwas po elektrolizie kieruje się do ścieków.

W elektrolizie kwasu solnego do rozdzielenia przestrzeni elektrodowych mogą być również stosowane membrany jonowymiennie [4, 5]. Proces może być prowadzony zarówno z użyciem membran kationo-, jak i anionowymiennych. Zastosowanie metody membranowej pozwala na obniżenie napięcia zaciskowego i zwiększenie wydajności prądowej w stosunku do procesu prowadzonego metodą przeponową [3]. Większe znaczenie mają rozwiązania z użyciem membrany kationowymiennnej. Regenerowany kwas doprowadza się tu do obu komór (katodowej i anodowej), ale zubożony roztwór odbiera tylko z komory katodowej, gdyż wszystkie składniki anolitu opuszczają komorę anodową: chlor w postaci gazowej, a protony i woda przechodzą przez membranę. Rozcieńczony katolit dosyca się gazowym HCl w zewnętrznych skrubierach i ponownie kieruje do procesu.

W praktyce przemysłowej, tak idealny przebieg procesu może napotkać duże trudności, ponieważ transport wody przez membranę jest na zbyt wolny. Zasadę procesu utylizacji kwasu solnego z użyciem membran kationowymiennych przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Zasada procesu elektrochemicznej metody rozkładu kwasu solnego  
 Fig. 1. Principle of the electrochemical method for decomposing hydrochloric acid

W przypadku stosowania membran anionoselektywnych rozcieńczony kwas odbiera się zarówno z anolitem, jak i katolitem.

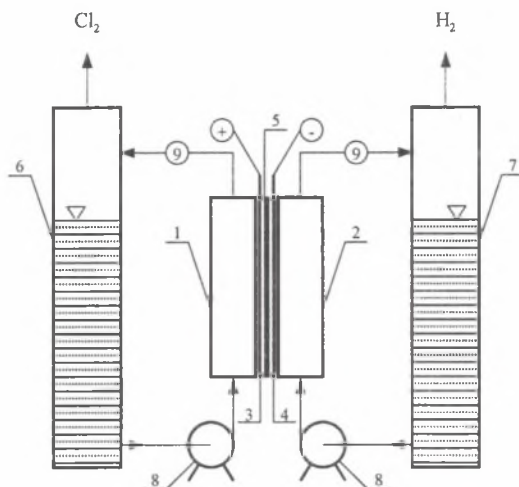
### 1.5. Metoda elektrolizy pośredniej

Przenośnikami elektronów są jony metali łatwo ulegające utlenianiu i redukcji. Najczęściej stosowane są tutaj chlorki miedzi (I) i (II). W obecności kwasu solnego i pod wpływem działania tlenu jony  $\text{Cu}^+$  utleniane są do  $\text{Cu}^{2+}$ . Roztwór  $\text{CuCl}_2$  poddawany jest elektrolizie, podczas której na katodzie jony miedzi ulegają redukcji bez wydzielania wodoru. Jednocześnie na anodzie wydziela się chlor. Zredukowany katolit, zawierający jony  $\text{Cu}^+$ , wprowadza się do oddzielnego reaktora, gdzie absorbuje się w nim chlorowodór i utlenia go powietrzem lub tlenem.

## 2. Opis przeprowadzonych badań

Celem realizowanej pracy było określenie możliwości utylizacji odpadowych roztworów kwasu solnego na drodze elektrolizy membranowej przy użyciu membran kationoselektywnych. Badania prowadzono w instalacji laboratoryjnej wyposażonej w elektrolizer o po-

wierzchni czynnej elektrod i membrany równej  $1 \text{ dm}^2$ . Schemat ideowy układu pomiarowego przedstawia rysunek 2.

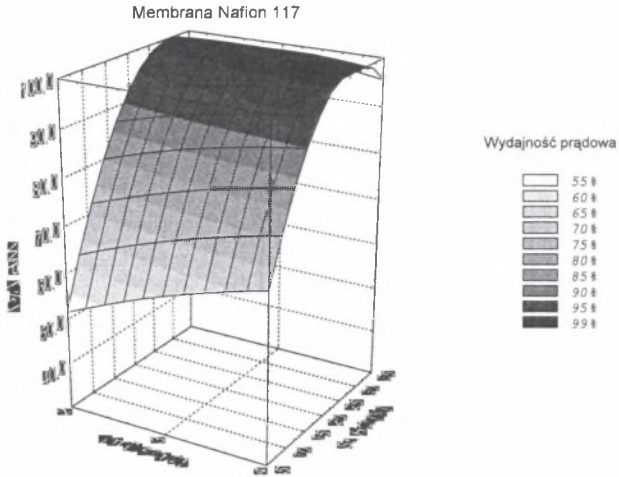


Rys. 2. Schemat instalacji utylizacji kwasu solnego metodą elektrolizy membranowej; 1-komora anodowa, 2-komora katodowa, 3-anoda, 4-katoda, 5-membrana kationowymienna, 6-zbiornik pośredni anolitu, 7-zbiornik pośredni katolitu, 8-pompa cyrkulacyjna, 9-termometr

Fig. 2. Technological scheme for hydrochloric acid utilization by the membrane electrolysis method

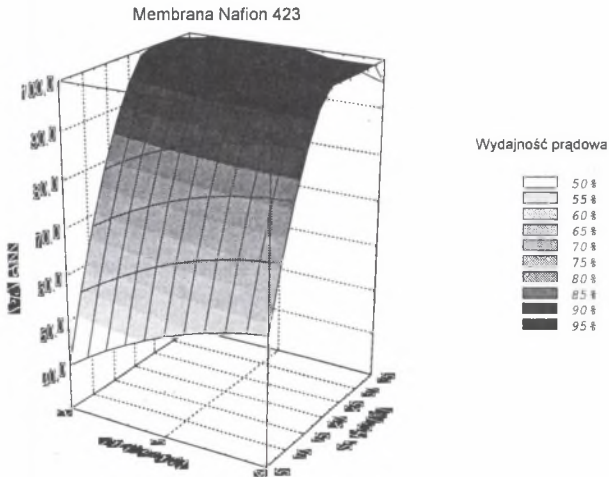
Komory elektrolizera i zbiorniki pośrednie napełniano określoną objętością kwasu solnego. Rozdział gazów elektrodowych (wodoru i chloru od roztworów) odbywał się w zbiornikach pośrednich. Cyrkulację roztworów zapewniały wydzielające się na elektrodach gazy. W celu zwiększenia szybkości cyrkulacji roztworów, szczególnie przy mniejszych gęstościach prądu, w obiegach cieczy zainstalowano pompy wirowe.

Badania prowadzono przy użyciu dwóch membran serii Nafion firmy Du Pont (USA): N-117 i N-423. Elektrolizie poddawano odpadowy kwas solny o stężeniu ok. 35%. W trakcie trwania procesu kontrolowano stężenie kwasu solnego w obu komorach elektrolizera. Gęstość prądu zmieniano w zakresie  $j_m=2-4 \text{ kA/m}^2$ . Określono wpływ stężenia kwasu i gęstości prądu ( $j_m$ ) na wydajność prądową procesu. Otrzymane zależności przedstawiono odpowiednio dla membrany N-117 na rysunku 3, a dla membrany N-423 na rysunku 4.



Rys. 3. Zależność wydajności prądowej od gęstości prądu i stężenia kwasu solnego – membrana Nafion 117

Fig. 3. Effect of current density and hydrochloric acid concentration (membrane Nafion 117) on current efficiency



Rys. 4. Zależność wydajności prądowej od gęstości prądu i stężenia kwasu solnego – membrana Nafion 423

Fig. 4. Effect of current density and hydrochloric acid concentration (membrane Nafion 423) on current efficiency

### 3. Podsumowanie i wnioski

- Stwierdzono możliwość zastosowania elektrolizy membranowej do utylizacji odpadowych roztworów kwasu solnego.
- W zakresie stężeń kwasu 18–35% HCl proces przebiega z wydajnością prądową 98–99%, niezależnie od gęstości prądu.
- W procesie otrzymywania gazowego chloru z odpadowych roztworów kwasu solnego mogą być zastosowane obie testowane membrany typu Nafion firmy Du Pont, to jest membrana N-117 i N-423.
- Ze względu na maksymalne przewodnictwo i stosunkowo małą prężność par, jako optymalne stężenie kwasu solnego poddawanego rozkładowi przyjęto ok. 20% HCl.

### Literatura

1. Michert E., Zawarski M.: Utylizacja odpadowego chlorowodoru i kwasu solnego, *Chemik*, (1997), nr 4, s.95-99.
2. Niecwietajew O.J., Sołomomow A.B., Skubajew W.I., Stafiejczuk Ja.P.: Okislenie chlorida wodoroda ozonom w wodnym roztworze, *Z. prikl. Chim.*, (1991), 10, s.2169-2171.
3. Dylewski R.: Metody elektrochemiczne w inżynierii środowiska, *Skrypty uczelniane nr 2220*, Gliwice 2000.
4. Pat eur. EP 0785294 A1, 1997.
5. Pat USA 4725341, 1987.

### Abstract

Chlorine element is of great importance, especially in the synthesis of many organic derivatives where gaseous hydrogen chloride is by-produced in large amounts. It is concerned mainly with the plastics industry, where the problem of disposal or utilization of either hydrogen chloride or hydrochloric acid becomes ever more significant. The simplest method to utilize waste hydrogen chloride is its absorption in water to give hydrochloric acid. However, this way has limitations connected with using or selling the product. In the paper, findings of the studies performed into the utilization of waste hydrochloric acid to produce chlorine by the electrolysis method are presented. In particular, the electrochemical decomposition of hydrochloric acid, by-produced during chlorination of organics, was proved to be useful for reusing the chlorine recovered in organic syntheses. The measurements were carried out in a



continuous flow membrane electrolyser . The anodes were constructed of titanium covered with an active oxide layer, while cathodes were made of acid-proof steel. Two membranes of Nafion series N-117 and N-423 were used. A waste hydrochloric acid with concentration of 35% HCl was subjected to electrolysis process. The current density was changed in the range of  $j_m = 2\text{--}4 \text{ kA/m}^2$ . The influence of acid concentration and current density ( $j_m$ ) on the current efficiency of the process was determined. The process proceeded with a current efficiency of 98–99%, the acid concentration ranging between 18–35% HCl, independently of the current density. The membrane tested (N-117 and N-423) were found to be useful for the process. Taking into account the maximum conductivity and relatively low vapor pressure, the optimum hydrochloric acid concentration for its decomposing was estimated to ca. 20% HCl.