

УДК 681.51

*В.Е. Брунман, А.Н. Волков, А.В. Коняшин,
А.П. Петкова, А.В. Смородов*

ВЛИЯНИЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И АЛГОРИТМОВ УПРАВЛЕНИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Анализ существующих конструкций мембранных электролизеров

Практически все существующие мембранные электролизеры для производства хлора и каустической соды имеют конструкцию типа фильтр-пресса (рис. 1, а).

По электрическому соединению электролизеры разделяются на моно- и биполярные. В монополярных электрический ток подводится непосредственно к аноду и катоду каждой ячейки, в биполярных — только к крайнему аноду и катоду. Монополярные электролизеры характеризуются высокой токовой нагрузкой (сотни кА) и низким напряжением (до 4 В), биполярные — токовой нагрузкой 10–20 кА и напряжением несколько сотен Вольт.

В настоящее время, особенно при создании новых производств, используются биполярные электролизеры. Они позволяют получать аппараты большой единичной мощности за счет увеличения числа ячеек, в них нет необходимости подвода тока к каждому электроду через шину, что упрощает саму конструкцию и ее монтаж, уменьшает вес электролизера и расход меди, обеспечивает поддержание одинаковой токовой нагрузки во всех ячейках.

Совершенствование конструкций биполярных мембранных электролизеров осуществлялось в основном за счет разработки электрических схем заземления и изоляции, а также путем установки специальных токосъемников в местах, опасных в плане коррозии. Также серьезной проблемой в биполярных электролизерах был выбор и изготовление деталей из биметаллов.

Кроме того, в процессе совершенствования конструкций мембранных электролизеров были решены проблемы, выявленные в процессе эксплуатации. Из-за колебаний перепада давления между ячейками электролизера и обезвоживания верхней части мембран за счет разделения фаз газожидкостной смеси происходило разрушение в виде выкрашиваний мембран в этом месте. В современных конструкциях электролизеров разделение фаз происходит в местах, не соприкасающихся с мембраной, а мембрана не разрушается, поскольку при работе прижимается в сторону анода и не подвергается биениям за счет создаваемого избыточного давления в катодных камерах, по величине превышающего возможные колебания давления (не менее 0,4 м вод. ст.).

Ликвидация протечек электролизеров обеспечивается использованием герметизирующих

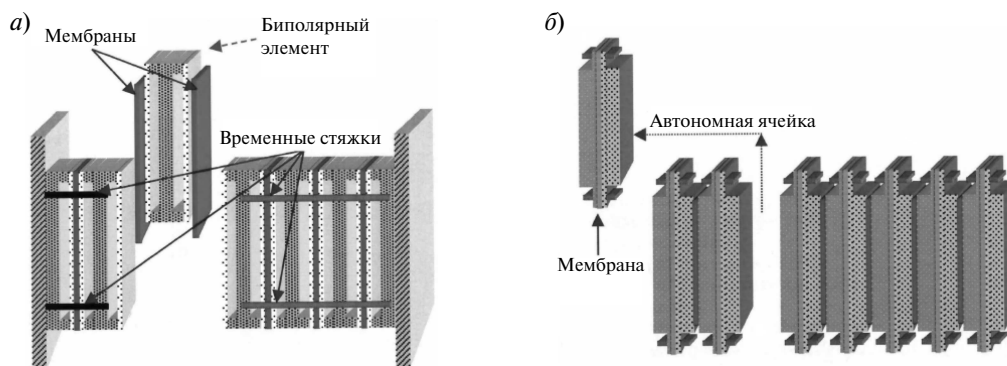


Рис. 1. Конструкции мембранных электролизеров фильтр-прессного типа (а) и из автономных ячеек (б)

прокладок, проточек и специальных замковых соединений «прокладка — уплотняющая плоскость», а также приемами сборки электролизеров, обеспечивающими равномерное распределение давления сжатия.

При переходе от монополярной конструкции к биполярной значительно повысилась равномерность распределения тока по поверхности мембраны. Некоторые конструкции, например «Chlorine Engineers Corp. Ltd» [1, 2], дополнительно предусматривают устройства-распределители тока, так называемые «пауки», повышающие равномерность тока между отдельными ячейками электролизера. Равномерность распределения тока по высоте повышена за счет конструкции электродных пластин, имеющих элементы, которые отводят выделяющиеся газы в заэлектродное пространство, а также благодаря организации высокой скорости движения газожидкостной смеси в межэлектродном пространстве за счет газлифта. Последнее позволило отказаться от технически сложной и затратной принудительной циркуляции электролитов.

Биполярные мембранные электролизеры представлены на международном рынке такими компаниями, как «Asahi Kasei» (Япония), «Uhde Nora» (Германия), «Chlorine Engineering Corp. Ltd» (Япония), «Eltecsystems» (США), «Ineos»

[1–4]. В конструкциях перечисленных производителей биполярные электролизеры выполняются как с «нулевым зазором» (когда электроды непосредственно прижаты к ионообменной мембране), так и с фиксированным на уровне 1,5–2,0 мм расстоянием между электродами.

Плотность тока на мембранах составляет 4,0–8,0 кА/м², что соответствует линейной токовой нагрузке 10–20 кА. Для электролизеров с фиксированным межэлектродным расстоянием напряжение на одной ячейке при плотности тока 4,0 кА/м² составляет 2,88–2,95 В. Для электролизеров с «нулевым зазором» напряжение при 4,0 кА/м² равно 2,8 В, при 6,0 кА/м² — 3 В.

На металлической раме фиксируются биполярные электродные элементы (биполяры), между которыми располагают ионообменные мембраны (рис. 2). При монтаже мембрану вручную устанавливают и стягивают между двумя биполярными элементами (см. рис. 1). Общую стяжку электролизера осуществляют гидравлическим прессом (см. рис. 2).

Общими тенденциями повышения энергоэффективности, надежности и долговечности мембранных электролизеров на международном рынке являются:

применение титановых диафрагм анода и катода с защитными электрокаталитическими покрытиями соответственно из оксидов титана,

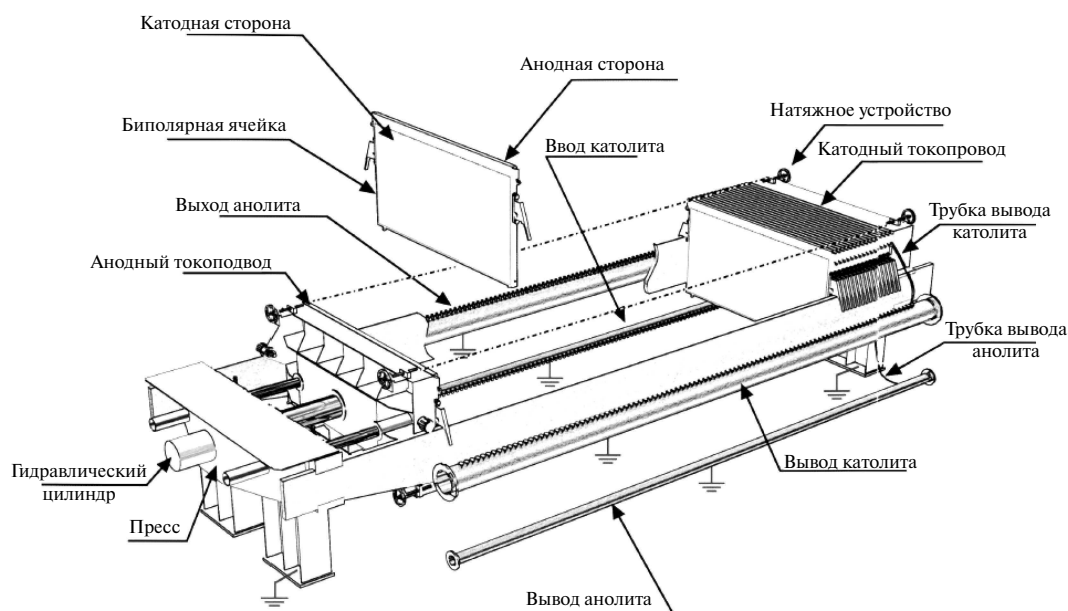


Рис. 2. Общий вид биполярного электролизера ML 32NCH

рутения и иридия для анода и никеля или его оксидов для катода; выполнение биполярных элементов электролизера из полученного сваркой взрывом биметаллического листа, состав которого аналогичен аноду и катоду. Это позволяет снизить стоимость и повысить производительность установки;

сужение пространства между электродами, что позволяет снизить потребляемую мощность, в том числе работать с менее мощным источником питания, чем у обычного электролизера;

использование тока более высокой плотности ($5\text{--}6\text{ кА/м}^2$) по сравнению с применявшейся ($3\text{--}4\text{ кА/м}^2$), что обеспечивает повышение производительности реактора и снижение первоначальных затрат благодаря использованию электролизных установок меньшего размера;

применение лучших в своем классе сульфаткатионитных мембран ведущих производителей — «Du Pont» (США), «Asahi Kasei» (Япония), «Asahi Glass» (Япония), которые позволяют получать конечные продукты электролиза очень высокого качества при максимальной стабильности ведения процесса по сравнению с более дешевыми аналогами.

Российские мембранные биполярные электролизеры МБЭ производства ООО НПО «Эко-технология НН» (г. Дзержинск) [5] представляют собой конструкции фильтр-прессного типа с фиксированным на уровне $1,5\text{--}2,0\text{ мм}$ расстоянием между электродами. Производительность установок обеззараживания воды на основе мембранных биполярных электролизеров типа МБЭ — 25, 50, 100, 150, 300, 900 кг активного хлора в сутки; они отличаются от базовой модели количеством биполярных элементов.

Корпус анода выполнен из стойкой к агрессивной среде нержавеющей стали, внутри располагается анодная сетка из титана, покрытая оксидом рутения. Корпус катода выполнен из нержавеющей стали, внутри располагается катодная сетка из нержавеющей стали. Биполярные электродные элементы (биполяры) из биметаллического листа состава «нержавеющая сталь — титан с рутениевым покрытием» фиксируются на металлической раме, между ними располагаются ионообменные мембраны.

Электролизеры комплектуются сульфаткатионитными мембранами Nafion-624 производства фирмы «Du Pont» (США) или мембраны Flemion

F811 производства фирмы «Asahi Glass» (Япония). При монтаже мембрану устанавливают вручную и стягивают между двумя биполярными элементами, общую стяжку электролизера осуществляют гидравлическим прессом. Размеры мембраны в электролизере МБЭ-5 составляют $0,5\times 0,70\text{ м}$, рабочая площадь мембраны — $0,24\text{ м}^2$.

Анализ характеристик и структуры ионообменных мембран

Основными показателями мембран, близкими для марок Nafion, Aciplex и Flemion ведущих фирм-производителей «Du Pont» (США), «Asahi Kasei» (Япония), «Asahi Glass» (Япония) при всех различиях в составе и технологии их изготовления, являются [6]:

высокая химическая стойкость при воздействии сильных окислителей и концентрированной щелочи при температурах до $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$;

высокая селективность, обеспечивающая выход по току не ниже 96 % в начале срока службы мембран;

низкое электрическое сопротивление, обеспечивающее падение напряжения на мембране не выше $0,5\text{ В}$ при плотности тока $4\text{--}6\text{ кА/м}^2$;

высокая механическая прочность, стабильность размеров и характеристик мембраны в процессе эксплуатации (не менее 4 лет).

Все выпускаемые ионообменные мембраны для производства хлора (каустика) состоят из двух основных слоев (рис. 3). Тонкий слой, обращенный к катоду, выполняется из карбоксильного полимера и обеспечивает высокую селективность мембраны по ионам Na^+ . Относительно толстый слой со стороны анода (как правило, из сульфополимера) обеспечивает механическую прочность и имеет низкое электрическое сопротивление.

Со стороны анода мембраны имеют поверхностное покрытие, предназначенное для устранения прилипания выделяющихся при электролизе пузырьков хлора к поверхности мембраны. К анодной стороне примыкают жертвенные пустотелые нити; они при разрушении активным хлором создают внутри мембраны каналы и отверстия, по которым раствор хлорида натрия проникает внутрь мембраны. Это обеспечивает работу мембраны без разрушения при высоких плотностях тока и снижение осаждения при-

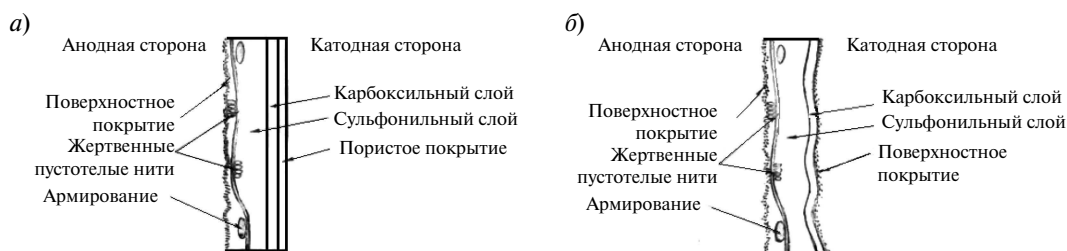


Рис. 3. Структура катионообменных мембран

месей в ней. Основное, чем отличаются мембраны, представленные на рис. 3, — это наличие с катодной стороны пористого покрытия (рис. 3, а). Назначение такого покрытия — снижение накопления загрязняющих примесей около катодной стороны мембраны, которые снижают выход по току и повышают электрическое сопротивление.

Армирование в виде политетрафторэтиленовой сетки обеспечивает высокую механическую прочность мембраны и сопротивление раздиру.

Одним из наиболее широко используемых типов ионообменных материалов в зарубежных и отечественных мембранных электролизерах являются мембраны Nafion фирмы Du Pont. Они представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [7]. В таблице приведены основные характеристики мембран Nafion [8] и их аналогов [9, 10] по данным, заявленным фирмами-производителями. Мембраны марки Nafion превосходят отечественные и зарубежные аналоги по химической стойкости, механической прочности и ионной проводимости в интервале температур до 100 °С [11].

В качестве перспективных материалов для изготовления сульфокатионитных ионообменных мембран можно рассматривать ароматические полиамиды и полисульфоны, которые разрабатываются совместно ООО НПП «Технофильтр» (г. Владимир) и ОАО «Институт пластмасс» (г. Москва). На их основе были получены тонкие гомогенные мембраны, обладающие высокими физико-механическими свойствами. Удельная протонная проводимость при комнатной температуре ряда образцов достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [12] и вполне соответствует лучшим промышленным образцам гомогенных мембран по данным таблицы.

В процессе эксплуатации показатели работы ионообменных мембран ухудшаются, притом у рассмотренных мембран отечественного производства в большей степени, чем у более дорогих западных аналогов. У лучших из рассмотренных образцов мембран марок Nafion, Aciplex и Flemion снижение выхода по току составляет в среднем 0,5–1,0 % в год, и если выход по току в начальный период составляет 96–97 %, то через 4 года снижается до 92–95 %, при этом одновременно увеличивается напряжение на

Основные характеристики некоторых катионообменных мембран

Мембрана	Фирма производитель	Тип мембраны	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Набухание, %	Ионная проводимость, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
Nafion-117	Du Pont, США	гомогенная	0.9–1.0	<20	0,012 (0,5 М NaCl) [9]
МФ-4СК	«Пластполимер», Россия	гомогенная	0.9–1.0	20	0,008 (0,5 М NaCl) [9]
Ralex CM	Mega, Чехия	гетерогенная	2.2	<50	>0,0062 [9]
МК-40	«Щекиноазот», Россия	гетерогенная	2.2	30 ± 5	0,007 (0,5 М NaCl) [10]

мембранах. Расход электроэнергии в расчете на 1 т производимого хлора за каждый год эксплуатации увеличивается на 25–50 кВт·ч.

Проект экспериментального мембранного электролизера

Для проведения исследований на базе мембранного электролизера МБЭ-3,2 производительностью 3,2 кг в сутки по активному хлору была разработана экспериментальная малогабаритная биполярная электролизная установка ЭМБЭ. На рис. 4 представлена ее принципиальная технологическая схема. В соответствии с приведенной схемой станция обеззараживания воды включает электролизер, узел растворения и дозирования хлорида натрия, эжектор, коммуникации. Между электролизером и эжектором установлен циркуляционный контур, содержащий накопитель щелочи, теплообменник и насос. Узел растворения и дозирования состоит из регулировочного бачка, солевого бака, насоса-дозатора, ротаметра и аккумулирующей емкости.

На рис. 5 — электролизерный блок мембранного биполярного электролизера. Электролизер, выбранный для проведения экспериментальных исследований, состоит из анода, биполярного элемента (имеет прямоугольную форму и включает рамку, анодную и катодную камеры, кото-

рые разделены перегородкой, выполненной из биметаллического листа) и катода.

Катодный элемент выполнен из перфорированной нержавеющей стали с никелевым покрытием и приварен к токоведущим ребрам катодной камеры. Анодный элемент выполнен из перфорированного листа титана, покрытого окислами рутения и титана, и приварен к токоведущим ребрам анодной камеры. Между электродными элементами установлена ионообменная сульфокатионитная мембрана Nafeon-624. Общая стяжка электролизера осуществляется гидравлическим прессом.

Применение защитных покрытий для биполяра, катодного и анодного элементов, а также использование сульфокатионитной мембраны Nafeon-624 обеспечивают стабильность электрохимических показателей процесса в течение длительного времени.

Автоматизированная система управления экспериментальным мембранным электролизером АСУ ЭМБЭ

Весьма актуальна задача разработки оптимального алгоритма управления установками электролиза для обеспечения заданного уровня концентрации хлора в питьевой воде одновременно при минимизации ресурсопотребления установкой и максимальном быстродействии

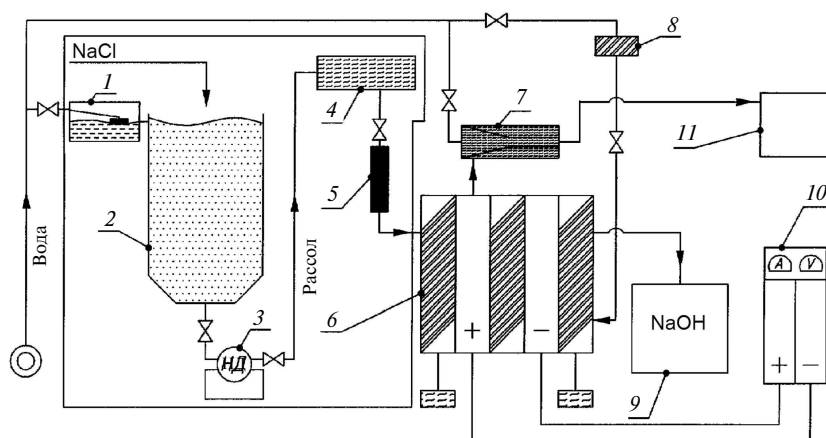


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема станции обеззараживания воды, включающая узел дозирования и растворения хлорида натрия, состоящий из регулировочного бачка 1, солевого бака 2, насоса-дозатора 3, аккумулирующей емкости 4, ротаметра 5. Станция также включает экспериментальный мембранный электролизер 6, эжектор 7, установку умягчения воды 8, накопитель щелочи 9, электрический блок управления 10, контактный резервуар 11

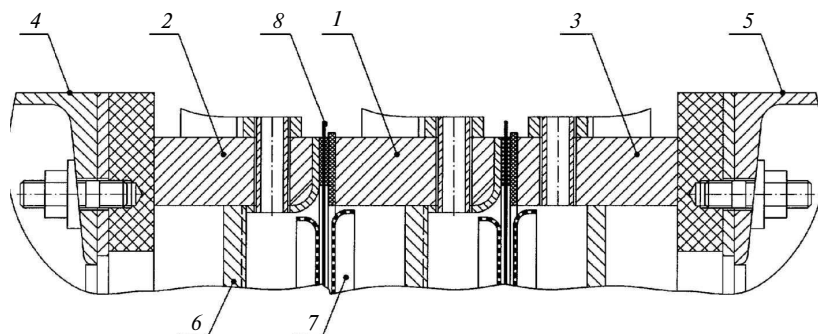


Рис. 5. Электролизерный блок мембранного биполярного электролизера, состоящий из биполяра 1, монополяра анода 2, монополяра катода 3, прижимной рамы 4, опорной рамы 5, биметаллической плиты 6, листа перфорированного 7, ионообменной сульфокатионитной мембраны 8

реакции на возможные колебания расхода воды. В рассмотренных отечественных и зарубежных конструкциях электролизеров такая система отсутствует.

Регулирование, осуществляемое системой управления, предусматривает несколько основных режимов работы: режим начального пуска, работу на холостом ходу, вывод на режим (режим регулирования со стабилизацией по напряжению генератора), работу в процессе электрохимического синтеза, а также отработку различных аварийных режимов, в том числе при коротких замыканиях.

Адаптивное управление экспериментальным мембранным электролизом осуществляет АСУ, построенная на базе программируемых контроллеров автоматизации CompactRIO, производимых компанией «National Instruments» (США). Программное обеспечение АСУ ЭМБЭ написано в среде графического программирования LabVIEW производства той же компании.

АСУ ЭМБЭ представляет собой распределенную автоматизированную систему управления процессом электролиза, включающую три уровня:

а) нижний уровень управления осуществляется исполнительными устройствами, сервоклапанами и силовозбудителями, а также датчиками и измерительными преобразователями CompactRIO. Он обеспечивает получение объективной информации об изменении параметров процесса электролиза на отдельно взятом электролизере, а также регулирование процесса электролиза. Конструкция предполагает минимальное расстояние от датчика до контроллера,

а следовательно, минимизацию шумов и увеличение точности измерения. Таким образом, нижний уровень обеспечивает сбор и обработку сигналов с датчиков, расположенных вблизи объекта мониторинга, а также управление и регулирование процесса электролиза в соответствии с разработанными алгоритмами оптимизации его производительности;

б) средний уровень АСУ МЭ осуществляется контроллером измерения и контроллером управления, выполненными на основе программируемых логических интегральных схем (ПЛИС) реконфигурируемого шасси CompactRIO. Управление вводом/выводом и обработка сигналов происходят на уровне ПЛИС и под управлением операционной системы реального времени (ОСРВ), что дает высокую надежность программного кода и наилучший детерминизм в выдаче команд. Применение для установки ПЛИС корпусов шасси, защищенных от повышенной влажности, повышенной температуры и большой запыленности, дает возможность размещения контроллеров непосредственно в объекте испытания;

в) верхний уровень управления осуществляется исполненным на основе сигнального процессора контроллером автоматизации CompactRIO, который связан с пультом АРМ оператора станции обеззараживания. Верхний уровень выполняет:

получение по сети Internet проанализированных данных с распределенных контроллеров (электролизных установок);

подготовку, создание, хранение циклограмм испытаний;

визуализацию процесса испытаний в удобном графическом, табличном и текстовом виде;
запись всех параметров процесса электролиза в журнал на сетевом дисковом массиве;
быструю и удобную подготовку и создание отчета о результатах процесса электролиза;
отображение регулируемых параметров на дисплее АРМ оператора
осуществление обратной связи с удаленной электролизной установкой на основании анализа и обработки данных электролиза;
удаленный контроль и управление работой любого из электролизеров, объединенных в общую сеть, из любой точки мира.

Работа системы АСУ ЭМБЭ позволила получить объективную информацию о работе мембранного электролизера в различных режимах эксплуатации. Такой подход позволяет эффективно, с минимальными трудозатратами исследовать широкий спектр параметров и получать оперативный доступ к большим объемам данных. Мониторинг параметров электролизной установки в условиях эксплуатации открывает новые возможности по изучению и оценке реальных режимов работы и других параметров обеззараживания воды. Собранные данные могут быть использованы для отработки новых технических и технологических решений, повышающих эффективность работы и КПД установок мембранного электролиза.

Испытания АСУ ЭМБЭ в области автоматизации сбора, обработки сигналов с датчиков и выдачи информации на верхний уровень

Для проведения испытаний экспериментальный малогабаритный биполярный электролизер был оснащен автономной системой управления мембранным электролизером (АСУ ЭМБЭ), обеспечивающей процесс обеззараживания воды, включая управление элементами ЭМБЭ, регулирование параметров рабочих компонентов по заданным алгоритмам, сбор, регистрацию, отображение, хранение и обработку информации всех необходимых сигналов и параметров процесса электролиза.

Производилась проверка возможностей оборудования и программного обеспечения системы АСУ ЭМБЭ по обработке сигналов с подключенного к модулю аналогового ввода контроллера автоматизации датчика давления РС-28 производства компании «Aplisens» (Польша).

С помощью измерительного преобразователя CompactRIO, входящего в состав АСУ ЭМБЭ, осуществлялась оцифровка с частотой 10 кГц сигнала с датчика давления воды РС-28, установленного на выходе мембранной электролизной установки. Затем производилась обработка полученных данных с помощью алгоритмов фильтрации, имеющихся в составе программного обеспечения АСУ ЭМБЭ.

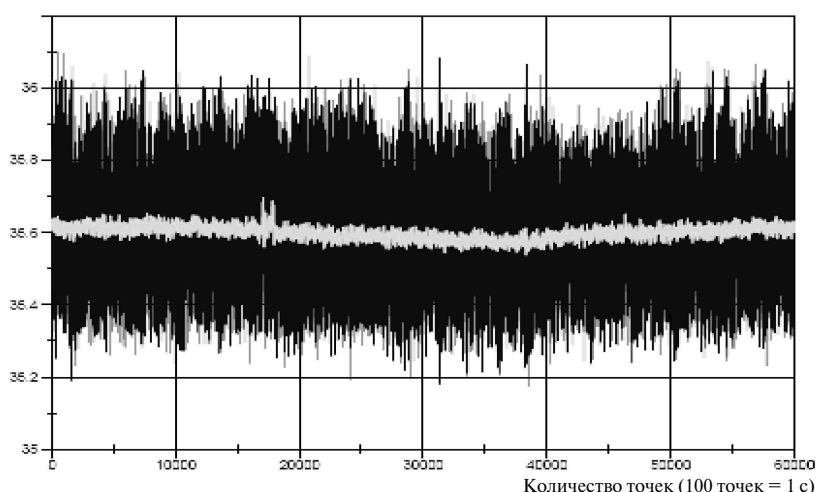


Рис. 6. Сравнение исходного сигнала от датчика давления воды РС-28, полученного через порт Ethernet от контроллера АСУ ЭМБЭ CompactRIO и записанного в файл Excel, и полезного сигнала после цифровой обработки программным обеспечением АСУ ЭМБЭ

Для необходимой в будущем синхронизации сбора данных с контроллеров, установленных на разных мембранных электролизерах станции обеззараживания и водоподготовки, использовался сигнал GPS приемника, подаваемый на один из дифференциальных входов модуля аналогового ввода. Результаты измерений были представлены в формате числовых данных, графиков и диаграммы. Результаты сохранены в формате xls (MS Excel). Обмен данными между контроллером и компьютером производился на скорости 100 Мбит/сек. Выделенный полезный сигнал изображен на рис. 6. Проведенное тестирование подтвердило получение данных через порт Ethernet, сохранение их в виде файлов и последующую их обработку программным обеспечением АСУ МЭ верхнего уровня.

Дальнейшая математическая обработка производилась как в контроллере, так и на сервере сбора данных, в том числе и с помощью приложений, разработанных с применением средств программного обеспечения АСУ ЭМБЭ.

Результаты проведенного тестирования показывают, что контроллер АСУ ЭМБЭ по своим возможностям полностью удовлетворяет целям сбора, скоростной обработки технологических сигналов и выдачи команд управления в производственных условиях станций обеззараживания и водоподготовки, а программное обеспечение АСУ ЭМБЭ обеспечивает простоту разработки, открытость и легкость понимания алгоритмов скоростной обработки и графической визуализации как технологических сигналов состояния оборудования, так и телеизмерений давления в составе систем мембранного электролизера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Takahashi, Y.** New Electroliser Design for High Current Density [Текст] / Y. Takahashi, H. Obanawa, Y. Noaki.— Modern Chlor-Alkali Technology / ed. by John Moorhouse. 2001. Vol. 8.— P. 213–234.
2. ВITAC-CME-MBC the advanced membrane electrolyzer [Текст] // Chlorine Engineers.— 2004.
3. Acilyzer [Текст] // Membrane Chlor-Alkali Electrolyzers Asahi Kasei.— 2008.
4. KU Electrolysis Technology [Текст].— Uhde, 2002.
5. **Патент РФ № 113735 на полезную модель** Станция обеззараживания воды [Текст] / Е.П. Новичков, Е.Н. Аракчеев, О.А. Коняхин, С.А. Африн // БИ.— 2012. № 6.
6. **Мазанко, А.Ф.** Промышленный мембранный электролиз [Текст] / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин // М.: Химия, 1989.
7. **Hickner, M.A.** Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) [Текст] / M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim [et all.] // Chem. Rev.— 2004. Vol. 104.— P. 4587.
8. **Roziere, J.** Non-fluorinated polymer materials for protonexchange membrane fuel cells [Текст] / J. Roziere, D.J. Jones // Ann. Rev. Mater. Res.— 2003. Vol. 33.— P. 503–555.
9. **Березина, Н.П.** Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафигон-117 и МФ-4СК [Текст] / Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, А.-Л. Ролле, Н.В. Федорович, С. Дюран-Видаль // Электрохимия.— 2002. Т. 38.— С. 1009–1015.
10. **Карпенко, Л.В.** Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран [Текст] / Л.В. Карпенко, О.А. Демина, Г.А. Дворкина, С.Б. Паршиков [и др.] // Электрохимия.— 2001. Т. 37, № 3.— С. 328.
11. **Багоцкий, В.С.** Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия.— 2003. № 9. Т. 39.— С. 1027–1036.
12. **Федотов, Ю.А.** Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов [Текст] / Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кириш // Мембраны. Критические технологии.— 2000. № 5.— С. 17.