

## Optimierte Anionenaustauschermembranen für die elektrodialytische Salzsäure

P. Altmeier<sup>a)</sup>, G. Schwitzgebel<sup>a)</sup>, A. Konrad<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> FB 11.3 Physikalische Chemie, Universität Saarbrücken

<sup>b)</sup> Fachbereich Chemie, Technische Chemie, Universität Kaiserslautern

### Einleitung

Die Elektrodialyse ist eine Verfahrenstechnik zur Entsalzung von Lösungen. In sauren Lösungen tritt als Problem die verringerte Permselectivität der Anionenaustauschermembranen auf. Aus diesem Grund versucht man, mit speziellen Membranen diese sogenannte "proton leakage" zu minimieren [1]. Die Eigenschaften dieser Membranen limitieren aufgrund des hohen Widerstandes die Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahrenstechniken. Es werden optimierte Membranen vorgestellt bei denen durch die verbesserten elektrochemischen Kennwerte Verfahrenstechniken wirtschaftlich interessant werden. Am Beispiel der Spaltung von Natriumchlorid werden die technischen Eigenschaften solcher Membranen vorgestellt.

Es werden die Anionenaustauschermembranen Neosepta ACM (Tokuyama Soda Co. Ltd.), Selemnion AAV (Asahi Glass Co. Ltd.) und Laborserien PC.xx (Polymerchemie Altmeier) verwendet.

### Optimierung des Energiebedarfs der Anionenaustauschermembran bei der Elektrodialyse

Eine Optimierung von Membranen für die Elektrodialyse in sauren Lösungen zielt auf eine Anionenaustauschermembran,

- die einen geringen ohmschen Widerstand besitzt,
- die als Diffusionsbarriere für die Produktsäure wirkt und
- die ausreichend permselectiv ist.

Der Gesamtfluß  $J_{HCl}$  bei Elektrodialyse von Salzsäure (durch Elektrotransport und Diffusion über die Membran) kann angenähert werden zu :

$$J_{HCl} = t^A \frac{I}{F} - P_{diff} \cdot \Delta a_{HCl}$$

$I$  : Stromstärke

$F$  : Faraday - Konstante

$\Delta a_{HCl}$  : Aktivitätsgradient der Salzsäure

$P_{diff}$  : Permeabilitätskonstante

### Elektrodialytisches Aufkonzentrieren von Salzsäure

Mittels Elektrodialyse läßt sich verdünnte Salzsäure aufkonzentrieren. In Abb. 1 sind die Spannungsabfälle verschiedener AEM, die in einer 4 Kammer-Zelle nach Abb. 2 ermittelt wurden, dargestellt. Grund für den niedrigeren Energiebedarf bei Verwendung der PC-Membranen ist deren im verhältnismäßig geringer ohmscher Widerstand.

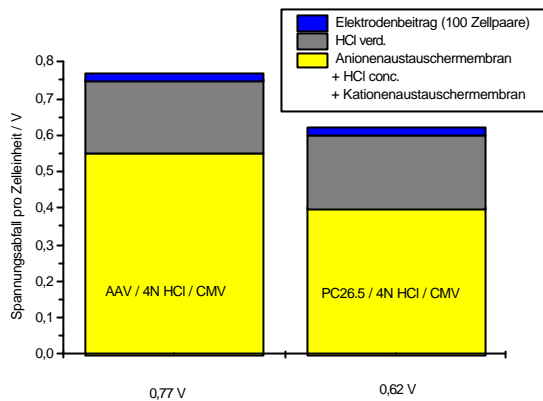


Abb. 1 Spannungsabfall im sich wiederholenden Zellpaar bei Variation der verwendeten Anionenaustauschermembran. Der Spannungsabfall über das Diluat ist mit 0,2 V angenommen.

### Spaltung von Natriumchlorid in Salzsäure und Natronlauge

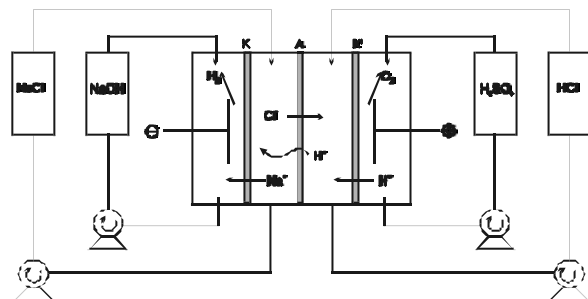


Abb. 2 Natriumchlorid-Elektrolyse

Stack	BEL 500, 58 cm <sup>2</sup>	K	Neosepta CMX
Stromstärke	5,8 A; 1 kA·m <sup>-2</sup>	A	PC26.5
Temperatur	25° C	K'	Selemnion CMV
Lösungen	Feed		2 N Natriumchlorid, pH = 2
	Kathodenlösung		2 N Natronlauge
	Anodenspülung		1 N Schwefelsäure

### Energiebetrachtung

In Abb. 4 sind verschiedene mögliche Verfahrenstechniken nach dem Baukastenprinzip miteinander kombiniert: Im ersten Fall (i) ist der Spannungsabfall für eine Elektrolyse berechnet. Im zweiten Fall (ii) ist die Anode durch eine Wasserstoffverzehrnode ersetzt. Diese Verfahrensvariante hat einen Spannungsabfall, der praktisch der der EDBM (Variante iii) ist. Die Elektrolyse besitzt jedoch eine um ca 5% höhere Stromausbeute (Salzsäurekonzentration 3,5 N), da die Verluste durch die Coionenleckage der bipolaren Membran wegfallen. In Abb. 4 ist der Energiebedarf einer konventionellen Membran mit einer für die Salzsäureherstellung im mittleren Konzentrationsbereich optimierten Membran verglichen. Beide Membranen besitzen vergleichbare Überführungszahlen. Die optimierte Membran hat einen geringeren Widerstand (vgl. Abb. 1) und daher einen geringeren spezifischen Energiebedarf.

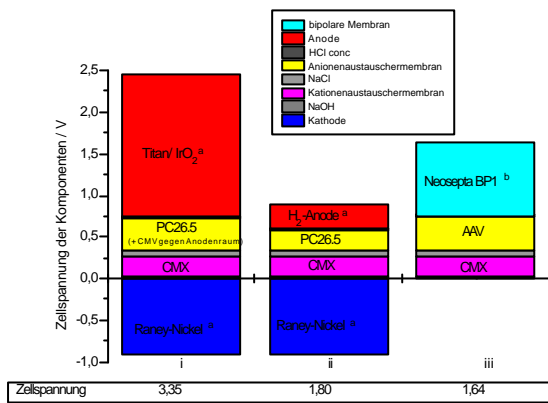


Abb. 3 Berechnete Komponenten der Zellspannung bei der NaCl-Spaltung bei verschiedenen Membranverfahren. i) Elektrolyse nach Abb. 2 mit aktivierter Anode. ii) Elektrolyse in Dreikammeranordnung mit Wasserstoffverzehranode in Produktsäure. iii) Elektrodialyse mit bipolaren Membranen, Zellspannung über sich wiederholende Einheit. a Stromdichte  $3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$  bei  $80^\circ\text{C}$  [2]; b [3]

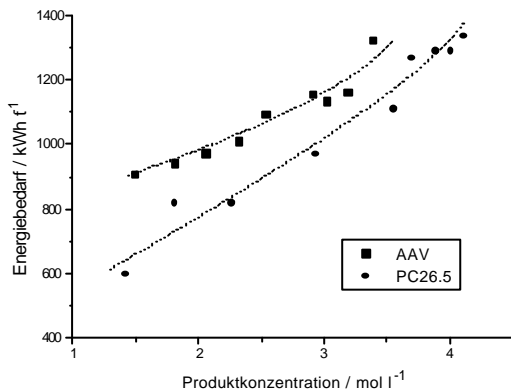


Abb. 4: Spezifischer Energiebedarf zur elektrolytischen Salzsäureherstellung mit Wasserstoffverzehranoden (vgl. Abb. 3 Variante ii). Zur Bilanzierung des mit den Anionenaustauschermembranen AAV und PC26.5 wird zum Spannungsabfall der Membran ein anteiliger Spannungsabfall von  $0,5 \text{ V}$  hinzugezählt [2]. Der restliche Spannungsabfall geht in die Bilanzierung des Energiebedarfs für die Natronlauge mit ein.

### Produktreinheit

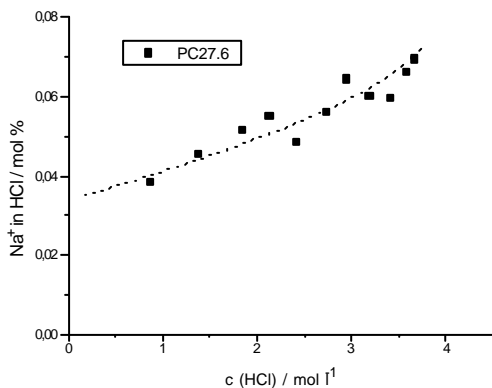


Abb. 5 Coionenverunreinigung der Salzsäure abhängig von der Produktkonzentration

In einem Versuch gemäß Abb. 5 wurde mit der Membran PC27.6 Salzsäure aus Natronlauge hergestellt. Gegenüber den Coionenleckagen bei der Verfahrens-

variante EDBM treten hier um 50-100 fach geringere Verunreinigungen auf (vgl. Abb.5).

## Zusammenfassung und Ausblick

- a) Elektrodialytisches Aufkonzentrieren von Salzsäure
  - Die Anionenaustauschermembran bringt einen wesentlichen Beitrag zum Spannungsabfall und sie bestimmt die Stromausbeute des Verfahrens. Aus diesem Grund sollten für das Verfahren nur stark basische Membranen eingesetzt werden, da deren Widerstand relativ unabhängig vom pH ist.
  - Durch minimieren des Widerstands der Membranen läßt sich der Energiebedarf um 30% verringern.
  - Bei hohen Produktkonzentrationen erhält man durch Erhöhen der Stromdichte bessere Ausbeuten.
- b) Spaltung von Natriumchlorid in Salzsäure und Natronlauge
  - Die Energiebilanz der Salzsäureherstellung wird wesentlich durch die Stromausbeute der Anionenaustauschermembran bestimmt. Durch optimieren der Stromausbeute kann der Energiebedarf minimiert werden.
  - Durch Membranen mit hohen Stromausbeuten werden Elektrolyseprozesse interessant, wenn z.B. Wasserstoffverzehranoden eingesetzt werden.
  - Derartige Verfahrensführungen haben gegenüber der Verwendung von bipolaren Membranen den Vorteil, daß auch höhere Stromdichten (bis  $3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ ) realisierbar erscheinen.
  - Durch derartige Anordnungen erhält man Produktsäuren in der Qualität, wie sie mit Membranalkalichloridelektrolysen hergestellt werden. Die Säuren enthalten Coionen in Mengen unter  $0,1 \text{ mol}\%$ .

## 8. Literaturverzeichnis

- [1]:
  - a) T. Sata und Y. Yamamoto: Hydrophobic anion exchange membrane, *Macromol. Chem., Rapid commun.*, 8 (1987), 511-614
  - b) Ray Simons: Development of an aid impermeable anion exchange membrane, *Desalination*, 78 (1990), 297-302
  - c) I. Tugus, G. Pourcelly und C. Gavach: Electrodialysis of Hydrochloric Acid, *J. Membr. Sci.*, 85 (1993), 183-194
- [2]: S. Holze, J. Jörissen, C. Fischer und H. Kalvelage: Hydrogen Consuming Anodes for Energy Saving in Sodium Sulfate Electrolysis, *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 382-389
- [3]: T. Kobayashi, A. Tomita und F. Hanada: Bipolar membrane process to regenerate sulfuric acid and caustic soda, Oral Presentations, Session 10, Proceedings of ICOM, Heidelberg, 1993