

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РОДИЯ

А.Б. Аринова, В.П. Дмитриенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Специфика процесса технологии разделения платиновых металлов и дефицит сырья обуславливают высокие цены на родий. Таким образом, увеличение эффективности технологических процессов, невозможно без изучения фундаментальных и прикладных основ электролитического осаждения родия, является актуальной задачей. Целью данной работы было определение оптимальных параметров и создание алгоритма расчета мембранного электролизера для электрохимического осаждения родия. Гидроэлектрометаллургические процессы получения цветных и благородных металлов характеризуются спецификой используемого сырья, спецификой электрохимической технологий и особенностями оборудования для их осуществления. В связи с этим методика расчета электролизеров для осаждения благородных металлов не может содержать универсальных методов инженерных расчетов, пригодных к любым электрохимическим процессам и конструкциям электролизеров. Методика позволяет определить конструктивные и технологические параметры электролизера. Данный тип электролизера может быть использован не только в производстве родия, но и других металлов, в частности, осаждения золота из тиомочевинных и роданистых золотосодержащих растворов. Разработана технологическая схема электроосаждения родия с созданием замкнутого цикла анолита и продуктивного раствора. Возможность регулировки межэлектродного расстояния, простота эксплуатации, быстрая смена мембраны или типа анодов и катодов позволяет использовать электролизер в исследовательских целях и для отработки технологических параметров. Такая технология и конструкция мембранного электролизера является экономически эффективной, т.к. её внедрение позволит значительно повысить степень извлечения родия в процессе электроосаждения и избежать выделение хлора. Это негативный фактор, ввиду токсичности газа и высокой коррозионной активности влажного хлора. Поэтому такая конструкция улучшает условия труда и снижает техногенную нагрузку, оказываемую предприятием на окружающую среду.

Ключевые слова: мембранный электролизер, электрохимическое осаждение родия.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические процессы получения благородных металлов характеризуются особенностью оборудования и химической технологии, особенностью используемого сырья. Поэтому методика расчета процессов не может содержать универсальных методов расчета, применяемых к любым конструкциям электролизеров [1].

Электролизеры без применения ионообменных мембран более просты по конструкции и более удобны в обслуживании. В таких электролизерах без учета изменений в приэлектродных диффузионных слоях концентрация и состав электролита усреднены по объему, удельный расход электроэнергии ниже из-за более низкого напряжения на электролизной ванне [2]. Схема питания в подобном случае более проста, и себестоимость продукта относительно мала, но в ряде случаев необходимость применения мембран обуславливается появлением новых технических задач, решить которые иным путем не удастся.

Чаще всего применяют разделительные диафрагмы, предназначенные для разделения образующихся газообразных продуктов, а ионообменные мембраны предназначены для предотвращения окисления катодного продукта или компонента электролита или восстановления анодных продуктов [3-4]. Например, применение

анионообменной мембраны при электролизере золотосодержащих тиомочевинных комплексов обусловлено возможностью окисления тиомочевины на аноде, и, следовательно, большим расходом дорогостоящей мочевины. Ионообменная мембрана устраняет этот недостаток технического процесса.

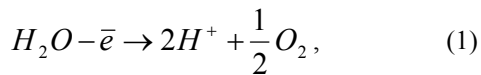
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемая конструкция образца мембранного электролизера для восстановления родия состоит из следующих частей: корпуса, катодов, анодов, анодной коробки. Для проведения технологических испытаний электролизер устанавливается на экспериментальном стенде, в состав которого входят напорная емкость продуктивного раствора, напорная емкость анолита, сборные емкости анолита и маточного раствора, насосы кислотостойкие, запорная арматура, вентиляционный отсос, источник тока (рис. 1). В электролизере устанавливается рассчитанное количество катодов и анодов, размещенных в анодных коробках. На коробках установлены катионообменные мембраны, препятствующие переходу анионного комплекса родия в анодное пространство.

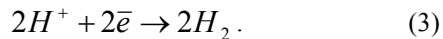
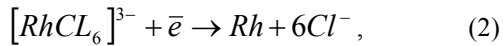
Электрохимический процесс сопровождается реакциями диссоциации и реакциями на электродах [5-6].

При пропускании электрического тока на катоде протекает реакция окисления воды с выделением

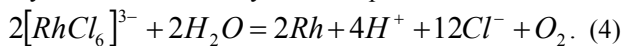
кислорода:



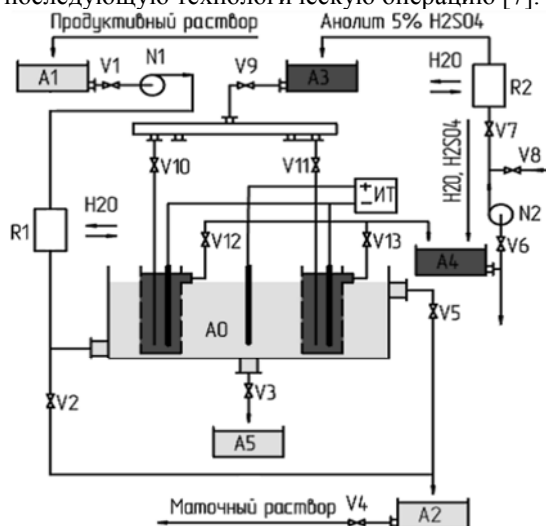
На катоде, как и в бездиафрагменном электролизере, одновременно протекают реакции:



Таким образом, разделение общего электродного пространства электролизера, изображенного на рис. 1, при помощи катионообменной мембраны на катодное и анодное пространство приводит к протеканию совершенного другого процесса. Вместо выделения хлора в первом случае, на аноде будет выделяться кислород по реакции (1), а суммарная реакция в этом случае выглядит следующим образом:



Продуктивный раствор подается в общее катодное пространство из напорного бака продуктивного раствора. На катодах осаждается порошок родия, а обезметалленный маточный раствор поступает в сборные баки, а затем снова подаются в напорные баки. Так происходит циркуляция продуктивного раствора и снижение концентрации родия до минимально допустимых значений. В результате анолит циркулирует от напорного бака через анодные коробки до сборника анолита, откуда насосом подается в напорные баки (рис. 1). При подаче напряжения на электроды начинается электрохимический процесс осаждения родия на катоде, и выделение кислорода на аноде. Полученный порошок родия промывается, сушится и отправляется на последующую технологическую операцию [7].



А0 – электролизер; А1 – сборник продуктивного раствора; А2 – сборник маточного раствора; А3 – напорный бак анолита; А4 – сборник анолита; ИТ – источник тока; N1, N2 – насосы перистaltические; V1-V13 – вентили; R1 – холодильник продуктивного раствора; R2 – холодильник анолита

Рис. 1. Аппаратно-технологическая схема процесса

Исходными данными для расчета и конструирования стационарных ванн электролитического осаждения металлов служат технологический регламент, описывающий все процессы, протекающие в электролизере, с указанием основных параметров электролиза: режим работы оборудования, состав электролита, напряжение на ванне, катодная и анодная плотность тока. Основные размеры электролизера рассчитываются, но детальная проработка конструкции электролизера определяется наличием необходимых компетенций у конструкторов. Нами предложена методика расчета мембранного электролизера осаждения родия и других металлов, например золота из тиомочевинных растворов с циркуляцией продуктивного раствора до полного истощения и циркуляцией анолита.

Основные технологические параметры процесса электролиза – плотность тока, температура, скорость протока раствора и напряжение на электролизной ванне. Электролиз родия осуществляется при i_k от 25 до 250 А/м². С повышением температуры раствора скорость электролиза растет, но так как термическая стойкость ионообменных мембран невысокая, то температура электролита не должна превышать 60 °С.

Перемешивание электролита в электролизере осуществляется за счет циркуляции электролита и выделения на катоде газообразного водорода. При увеличении силы тока, протекающего через электролизер, количество выделяющегося газа растет, тем самым увеличивая интенсивность перемешивания. Однако, уменьшается при этом поверхность осаждения родия, так как происходит экранирование катода пузырьками выделяющегося газа. Поэтому для каждого электролизера существуют оптимальная токовая нагрузка, при которой производительность аппарата будет максимальной. Циркуляции электролита через катодное пространство также обеспечивает дополнительное перемешивание электролита. Рост скорости протока раствора через катодную камеру электролизера также вызывает повышение в разумных пределах плотности тока, скорости раствора и температуры позволяет увеличить скорость осаждения металла.

Методика расчета мембранного электролизера осаждения родия происходит с циркуляцией продуктивного раствора до полного истощения и циркуляцией анолита.

Получаемый металлический родий и его чистота зависит от характеристик применяемых мембран, концентрации рабочих растворов, величин материальных потоков и плотности тока [8-9]. Для расчета мембранного электролизера для осаждения родия необходимо задаться исходными данными.

Исходные данные:

1. Концентрация анолита $C_{ан} = 51, 59$ г/л;
2. Плотность анолита $\rho_{ан} (5\% H_2SO_4) = 1031,7$ г/л;

3. Скорость подачи анолита $v_{ан} = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ (11 л/ч);
4. Плотность католита $\rho_{кат} = 1300 \text{ г/л}$;
5. Скорость подачи католита $v_{кат} = 100 \text{ л/ч}$;
6. Ширина анодного пространства $\delta = 0,055 \text{ м}$;
7. Высота анодной камеры в электродной сборке $H = 0,61 \text{ м}$;
8. Длина электродной сборки $L = 0,45 \text{ м}$;
9. Температура растворов до $T = 60^\circ \text{C}$;
10. Предельно допустимая концентрация Rh в растворе на выходе из электролизёра $C_{Rh}^{вых} = 15 \text{ г/л}$ (100 л/ч);
11. Падение напряжения на диафрагме $U_d = 1,08 \text{ В}$;
12. Напряжение на электролизере $U_{max} = 6-8 \text{ В}$;
13. Производительность электролизера после электролиза $Q_p = 100 \text{ л/ч}$.

Последовательность расчета мембранного электролизера:

1. Находим расход раствора для анодной камеры электролизера:

$$Q_{ан} = v_{ан} \cdot \delta \cdot H = 3,06 \cdot 10^{-6} \cdot 0,055 \cdot 0,61 = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}, \quad (5)$$

2. Рассчитаем требуемое число работающих анодных камер в сборке:

$$N_{сб} = \frac{Q_p}{Q_{ан}} = \frac{2,75 \cdot 10^{-6}}{0,1 \cdot 10^{-6}} \approx 3, \quad (6)$$

При большом количестве электродныхборок, практическая реализация аппарата сильно усложняется, поэтому при увеличении $N_{сб}$ рекомендуется прибегнуть к использованию параллельного включения аппаратов. Тогда при расчете производительность по обеднёному раствору Q_p уменьшается кратно количеству используемых аппаратов.

3. Проводится проверка ограничения по напряжению на электролизере. Если $(2N_{сб} + 1) \cdot U_d > U_{max}$, то необходимо увеличить скорость прокачки раствора или ширину канала камер и повторить расчет для $Q_{ан}$ (расход анолита).

4. Концентрация Rh после электролиза ($C_{Rh}^{кон}$) задана технологическим регламентом.

5. Проводим анализ полученных результатов. Если не удастся достичь требуемой степени извлечения родия, то рекомендуется по возможности применять мембраны большей площади, т.е. увеличить площадь массообменна, или предусмотреть последовательное включение двух или более аппаратов. При включении последовательно двух и более аппаратов для каждого последующего за начальную концентрацию раствора H_3RhCl_6 на входе в аппарат (электролизёра) принимается концентрация раствора на входе из предыдущего электролизера.

На рисунке 2 представлена блок-схема алгоритма расчета мембранного электролизёра.

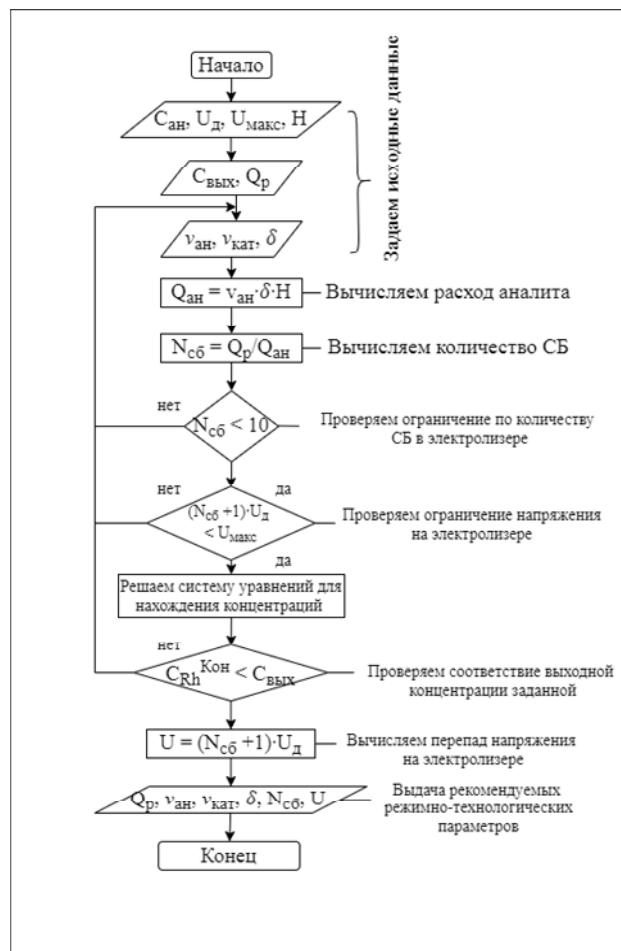


Рис. 2. Блок-схема алгоритма расчёта электролизера

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное в результате численного эксперимента значение концентрации родия удовлетворяет ($C_{Rh}^{кон} = 322 \text{ г/л} = 1,06 \text{ моль/л}$) условию предельно допустимой концентрации, поэтому примем следующие режимно-технологические параметры электролизёра:

$Q_p = 100 \text{ л/ч}$ – производительность электролизера по родию;

$\delta = 0,055 \text{ м}$ – ширина анодной камеры;

$v_{ан} = 11 \text{ л/ч}$ – скорость подачи анолита;

$v_{кат} = 100 \text{ л/ч}$ – скорость подачи католита;

$N_{сб} = 3-4$ – количество электродныхборок в электролизёре.

При осаждении родия катионообменная мембрана не позволяет анионом $[RhCl_6]^{3-}$ и Cl^- переходить в анодное пространство и окисляться на аноде с выделением хлора. Устранение выделения хлора улучшает условия труда, уменьшают затраты на обезвреживание технологических газов, уменьшает коррозионное разрушение основного и вспомогательного оборудования. Предложена технологическая схема мембранного электролизёра.

В результате выполнения работы разработанная методика расчета для осаждения родия в мембранном электролизере позволяет определить конструктивные и технологические параметры электролизёра. Составлена блок-схема алгоритма расчета электролизера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Томилов, А.П. Прикладная электрохимия / А.П. Томилов. – М.: Химия, 1984. – 530 с.
2. Игумнов, М.А. Электролитическое выделение платиновых металлов из маточных растворов и рафинатов / М.А. Игумнов, В.П. Карманников, О.В. Юрасова // Цветные металлы. – 2001. - № 4. – С. 46-49.
3. Борбат, В.Ф. Металлургия платиновых металлов / В.Ф. Борбат. – М: Metallurgia, 1977. – 168 с.
4. Буркат, Т.К. Электроосаждение драгоценных металлов / Т.К. Буркат. – СПб: Политехника, 2009. – 188 с.
5. Аринова, А.Б. К вопросу о технологии процесса электрохимического восстановления родия / А.Б. Аринова, В.П. Дмитриенко // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. - №4. – С. 44-48.
6. Гусева, Е.В. Удивительная девятка (d-элементы VIII группы): учебное пособие / Е.В. Гусева, Т.Е. Бусыгина – Казань: КНИТУ, 2012. – 112 с.
7. Аринова, А.Б., “Разработка новой технологии электрохимического восстановления родия без выделения газообразного хлора,” Машины, агрегаты и процессы. Проектирование, создание и модернизация: материалы международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург: СПб НИИЦ МС, 2019. - №2. – С. 93-96.
8. Воробьева, С.Н. Образование и превращения сульфатных комплексов родия (III): дис. канд. хим. наук: 02.00.01: защищена 24.12.09 / Воробьева София Навильевна. – Новосибирск, 2009. – 168 с. – Библиогр.: с. 152-163. – 04201051367.
9. Нечаев, А.В. Электролиз в растворах электролитов: учебное пособие / А.В. Нечаев, М.Г. Иванов, Л.А. Байкова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008. – 31 с.

Аринова Алиса Бейбитовна – аспирант инженерной школы новых производственных технологий, Томский политехнический университет, тел. +79095471198, e-mail: ab.arinova@mail.ru

Дмитриенко Виктор Петрович – д.х.н., гл. специалист НПЛ ИПЭПТ, Томский политехнический университет, тел. +79138058373, e-mail: dvptsk@mail.ru

PROCEDURE FOR CALCULATION OF MEMBRANE ELECTROLYTIC CELL AND STUDY OF TECHNOLOGICAL REGIME OF ELECTRODEPOSITION OF RHODIUM

A.B. Arinova, V.P. Dmitrienko

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Abstract – The specifics of the platinum metal separation technology process and the shortage of raw materials cause high prices for rhodium. Thus, increasing the efficiency of technological processes is impossible without studying the fundamental and applied foundations of rhodium electrolytic deposition. The aim of this work was to determine optimal parameters and to create an algorithm for calculating membrane electrolyzers for rhodium electrochemical deposition. Hydroelectrometallurgical processes for producing non-ferrous and noble metals are characterized by the specificity of the raw materials used, specificity of electrochemical technologies and specificity of equipment for their implementation. In this regard, the methodology of calculation of electrolyzers for the deposition of noble metals cannot contain universal engineering calculation methods suitable for any electrochemical processes and designs of electrolyzers. The method allows determining design and technological parameters of the electrolyzer. This type of electrolyzer can be used not only in the production of rhodium, but also for other metals, in particular, gold deposition from thiourea and rhodium solutions. The technological scheme of rhodium electrodeposition with creation of the closed cycle of anolyte and productive solution is developed. The possibility to adjust the interelectrode distance, ease of operation, quick change of membrane or type of anodes and cathodes allows to use the electrolyzer for research purposes and for development of technological parameters. Such technology and design of the membrane electrolyzer is cost-effective, as its implementation will significantly increase the degree of rhodium recovery during electrodeposition and avoid chlorine release. This is a negative factor due to gas toxicity and the high corrosiveness of wet chlorine. Therefore, this design improves working conditions and reduces the technogenic load of the enterprise on the environment.

Index terms: membrane electrolyzer, electrochemical rhodium deposition.

REFERENCES

1. Tomilov, A.P., *Applied electrochemistry* / A.P. Tomilov. - M: Chemistry, 1984. – 530 p.
2. Igumnov, M.A., V.P. Karmannikov, and O.V. Yurasova, "Electrolytic isolation of the platinum metals from the uterine solutions and raffinate," *Nonferrous metals*, vol. 4, pp. 46–49, 2001.
3. Borbat, V.F., *Metallurgy of the platinum metals* / V.F. Borbat. - M: Metallurgy, 1977. – 168 p.
4. Burkat, T.K., *Electric deposition of the precious metals* / T.K. Burkat. – SPB: Polytechnics, 2009. – 188 p.
5. Arinova, A.B., and V.P. Dmitrienko, "On the process of electrochemical reduction of rhodium," *Bulletin of Technological University*, vol. 22, no. 4, pp. 44–48, 2019.
6. Guseva, E.V., *Amazing Nine (d-elements of group VIII): Training Manual* / E.V. Guseva, T.E. Busygina - Kazan: KNITU, 2012. – 112 p.
7. Arinova, A.B., "Development of new technology for electrochemical reduction of rhodium without gaseous chlorine extraction," *Machines, units and processes. Designing, creation and modernization: materials of international scientific and practical conference*, Saint-Petersburg: SPB NIIC MS, no. 2, pp. 93–96, 2019.
8. Vorobyeva, S.N., "Education and transformation of rhodium sulphate complexes (III)," Ph.D. dissertation, Dept. Inorganic Chem., Novosibirsk, 2009.
9. Nechaev, A.V., M.G. Ivanov and L.A. Baikova, *Electrolysis in the electrolyte solutions* / A.V. Nechaev, M.G. Ivanov, L.A. Baikova. - Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UII, 2008. – 31 p.

Arinova Alisa Beibitovna - graduate student of Engineering School of New Production Technologies, Tomsk Polytechnic University, +79095471198, e-mail: ab.arinova@mail.ru

Dmitryenko Viktor Petrovich – candidate of Chemical Sciences., head specialist of Scientific and production laboratory "Pulse-beam, electric discharge and plasma technologies", Tomsk Polytechnic University, + 79138058373, e-mail: dvptsk@mail.ru