Показатели технологии электрохлорирования порошка родия

УДК 669.235



В. Н. Воинов,
ведущий инженер-исследователь

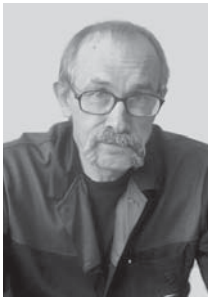


Е. А. Кузас,
инженер,
эл. почта: e.kuzas@ezocm.ru

ООО «ЕЗ ОЦМ – ИНЖИНИРИНГ»,
Верхняя Пышма, Россия



К. П. Коник,
начальник аффинажного цеха



С. В. Лобко,
ведущий инженер-исследователь

АО «Екатеринбургский завод
по обработке цветных металлов»,
Верхняя Пышма, Россия

Специалистами АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» разработана и внедрена эффективная технология получения родиевой хлористоводородной кислоты, которая предусматривает электрохлорирование порошка родия в растворе HCl.

В ходе лабораторных исследований определены наиболее подходящие параметры процесса, в том числе тип, частота и плотность тока. Для промышленной реализации процесса разработана электрохимическая ячейка, работающая в составе полностью автоматизированного электролизного комплекса, используемого для генерации атомарного хлора с применением переменного симметричного тока низкой частоты и собственно хлорирования порошка родия.

К достоинствам технологии можно отнести простоту, высокую степень автоматизации, большую производительность (не менее 200 кг родия в год), низкие операционные и трудозатраты, высокую эффективность (выход годного не менее 99,6 %), минимальные экологические риски (хлор, генерируемый в электролизном комплексе, не требует хранения), высокое качество готовой продукции (содержание любой из примесей (Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Cu) не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ %), раствор родиевой кислоты пригоден для получения других соединений родия (хлорид, нитрат, сульфат, фосфат, йодид) с использованием классических приемов гидрометаллургии.

Технология может быть использована предприятиями, занимающимися производством автомобильных катализаторов и ювелирных изделий, не имеющих собственной сырьевой базы, но желающих самостоятельно производить прекурсоры для получения автокаталитических композиций и электролитов родирования из порошка родия.

Ключевые слова: порошок, родий, электрохлорирование, объемный анод, соляная кислота, атомарный хлор, пассивация, металлизация, электрохимическая ячейка, электролизный комплекс.

DOI: http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.09.08

Введение

В настоящее время более 95 % родия продают и покупают в виде металлического порошка. В основном его используют при производстве автомобильных катализаторов и в ювелирном деле в виде химических соединений, для получения которых металлический порошок необходимо растворить [1].

Известны три промышленно значимых способа получения соединений родия из металлического порошка: спекание с BaO_2, высокотемпературное хлорирование и гидрохлорирование. Указанные технологии сложны и затратны, для них характерны низкий выход годного (извлечение) и высокие потери родия, востребовано хлорное хозяйство [2, 3].

Электрохлорирование порошка родия

Авторами данной статьи разработана эффективная технология получения родиевой хлористоводородной кислоты $H_3[RhCl_6]$, которая предусматривает электрохлорирование порошка родия в растворе HCl:

$$Cl^- \rightarrow Cl_{адс}; \quad (1)$$

$$Rh + 3Cl_{адс} \rightarrow RhCl_3; \quad (2)$$

$$RhCl_3 + 3HCl \rightarrow H_3[RhCl_6]. \quad (3)$$

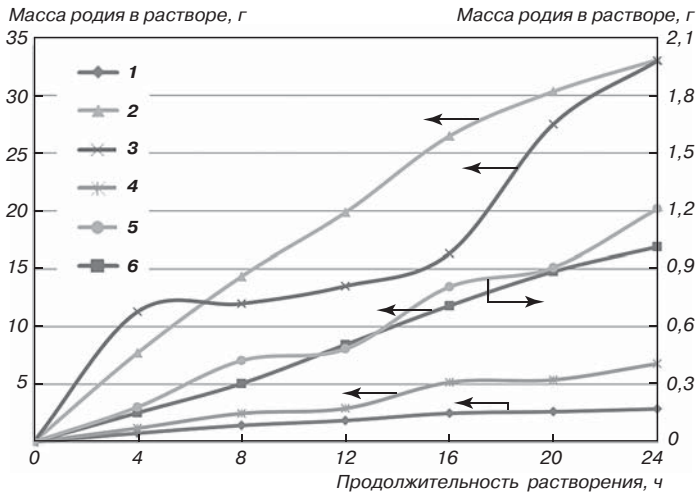


Рис. 1. Динамика накопления родия в растворе в зависимости от типа тока (плотность тока 13,6 А на 1 кг порошка родия*):
1 — переменный промышленной частоты; *2–5* — переменный асимметричный (*2* — A:K** = (0,57:1); *3* — A:K = (2:1); *4* — A:K = = (4:1); *5* — A:K = (6:1)); *6* — переменный симметричный низкой частоты

*Поскольку определение площади поверхности частиц порошка родия затруднено, плотность тока приведена к 1 кг порошка родия.

**A:K — отношение продолжительности анодных (A) и катодных (K) токовых импульсов.

Для генерации окислителя — атомарного хлора, который образуется при электрохимическом окислении хлорид-ионов на поверхности частиц порошка родия, формирующих объемный анод [4], применимы несколько типов тока: постоянный, переменный промышленной частоты, переменный асимметричный и переменный симметричный низкой частоты. В ходе лабораторных исследований оптимальный тип тока выбирали с учетом скорости растворения родия (рис. 1) и возможности подавления побочных процессов. Известно, что при использовании постоянного тока происходит пассивация поверхности частиц порошка родия и осаждение растворенного родия на катоде [5–8], что неприемлемо для получения родиевой кислоты. При использовании переменного тока промышленной частоты из-за частой смены полярности не достигается необходимый окислительно-восстановительный потенциал, а образующаяся пассивирующая пленка снижает скорость растворения родия [8, 9]. Представляет интерес применение переменного асимметричного тока, с помощью которого удалось достичь высокой скорости растворения порошка родия — до 7,4 г/(А·сут). Для такого тока характерна разная продолжительность положительных (анодных) и отрицательных (катодных) токовых импульсов, которая должна быть больше 1 с. Однако при этом наблюдали металлизацию стенок электрохимической ячейки, что приводило к возникновению короткого замыкания.

Установлено, что при использовании переменного симметричного тока низкой частоты удается достичь высокой скорости растворения родия и полностью исключить процессы металлизации стенок электрохимической ячейки и пассивации частиц порошка родия. При применении такого тока каждый из электродов (порошок родия) половину времени является анодом, половину — катодом, что приводит к интенсивному окислению родия атомарным хлором, растворению катодного осадка и металлических пленок в анодный период, а в катодный период — к восстановлению оксидов пассивирующей пленки водородом. Ключевые факторы здесь — продолжительность и симметричность анодных и катодных периодов.

Электрохлорирование порошка родия проводили при следующих параметрах: масса родия 660,6 г (в двух мешках), марка порошка родия — РдА-0, крупность частиц ≤800 мкм, частота тока ≤1 Гц, среднее напряжение на ячейке 22 В, продолжительность эксперимента 24 ч, средняя температура электролита 60 °С, скорость циркуляции электролита 100 $см^3$/мин. Получено 0,92 $дм^3$ раствора

$H_3[RhCl_6]$ с концентрацией родия 18,35 г/дм^3. Скорость растворения порошка родия — 3,8 г/(А·сут).

В данном случае необходимо остановиться на понятиях «электрохлорирование» и «объемный анод». При использовании переменного симметричного тока низкой частоты стоит ожидать равенства скоростей анодного растворения и катодного осаждения родия. Однако видно (см. рис. 1), что скорость анодного процесса выше скорости катодного процесса, поскольку родий накапливается в растворе. Это свидетельствует о том, что растворение родия происходит не только электрохимическим путем, но и химическим — за счет окисления хлором. Установлено, что скорость электрохимического растворения родия в серной кислоте крайне мала — не более 12 мг/(А·ч), а максимальная концентрация родия в растворе не превышала 0,5 г/дм^3. При этом использовали различные типы тока (переменный промышленной частоты, переменный симметричный низкой частоты), различные типы родиевых электродов (порошок, пластина, проволока), различные концентрации H_2SO_4, в некоторых экспериментах в качестве окислителя дополнительно использовали H_2O_2. Литературные данные также свидетельствуют о низкой динамике перехода родия в сернокислый раствор в ходе электрохимического растворения [9, 10]. Таким образом, влияние электрохимической составляющей на процесс растворения родия невелико, и родий количественно можно растворять лишь в присутствии сильного окислителя. В процессе электрохлорирования таким окислителем является атомарный хлор. В процессе электрохимического растворения родия в H_2SO_4 кислород лишь пассивирует поверхность частиц порошка родия. Следовательно, электрохлорирование включает три стадии, описываемые реакциями (1)–(3). Образование $RhCl_3$ и $H_3[RhCl_6]$ идет химическим путем. По оценкам авторов, площадь поверхности частиц 330,3 г порошка родия может быть более 1996 см^2 (минимальное значение при максимальной крупности частиц 800 мкм, регламентируемой ГОСТ 12342–81 [11]). Рабочая площадь поверхности каждого токоподвода в описанных выше экспериментах составляла 28,3 см^2. Учитывая наличие непосредственного контакта между токоподводом и порошком родия, выделение атомарного хлора в этом случае происходит преимущественно на поверхности частиц порошка родия, которые образуют объемный анод. Высокая динамика процесса обеспечивается за счет выделения окислителя непосредственно на поверхности каждой частицы порошка родия.

Для промышленной реализации процесса разработана электрохимическая ячейка — основной узел автоматизированного электролизного комплекса, которая обеспечивает генерацию атомарного хлора и собственно хлорирование порошка родия (рис. 2).

Бóльшая часть элементов электролизного комплекса изготовлена из боросиликатного стекла и закреплена на каркасе из нержавеющей стали, покрытом кислотостойкой эмалью. Электролизный комплекс включает две независимые электрохимические ячейки *19*, изготовленные в виде дубликаторных сосудов *1*. Рубашка дубликаторного сосуда служит для охлаждения электролита *5* (раствора $H_3[RhCl_6]$). В дубликаторный сосуд устанавливают подставку *2* и двухкамерную корзину *3* из полипропилена. Стенки и дно корзины полностью перфорированы для уменьшения падения напряжения на ячейке.

Интенсивный массообмен в ячейке обеспечивается за счет беспрепятственной диффузии тяжелого раствора $H_3[RhCl_6]$ через перфорации в корзине в объем электролита под влиянием градиентов плотности, концентрации и температуры. Это позволяет снизить влияние концентрационной поляризации без перемешивания и принудительной циркуляции электролита.

Камеры корзины имеют общее днище, но разные контактные стенки, образующие межкамерное пространство, заполненное электролитом, что исключает возможность образования токов короткого замыкания. В каждую камеру корзины помещают мешок *6* из полипропиленовой фильтроткани. В мешки устанавливают токоподводы *7* из плотного спектрально чистого графита. Поверхности токоподводов, не контактирующие с порошком родия, изолируют фторопластовой лентой для увеличения степени использования хлора и плотности тока. В каждый мешок засыпают не менее 1 кг порошка родия *4*.

Когда электрохимическая ячейка подготовлена, закрывают фторопластовую крышку *18*. Графитовые токоподводы через промежуточные медно-графитовые губки подключают к источнику тока. Дубликаторный сосуд заполняют раствором концентрированной HCl из сосуда *14*. Затем включают источник тока, который управляется ПИД-регулятором с подключенной к нему термопарой, установленной в чехле *9*. Регулирование нагрузки на ячейке осуществляется в зависимости от температуры электролита: при повышении температуры сила тока снижается. Отходящие газы, содержащие Cl_2, HCl, H_2 и пары воды, проходят через каплеуловитель *10*, заполненный кольцами Рашига, для конденсации паров $H_3[RhCl_6]$. Затем газы поступают в холодильник *12*, в котором происходит их охлаждение и дополнительная конденсация паров. Холодильник и рубашка дубликаторного сосуда подключены к системе оборотного водяного охлаждения *8* через

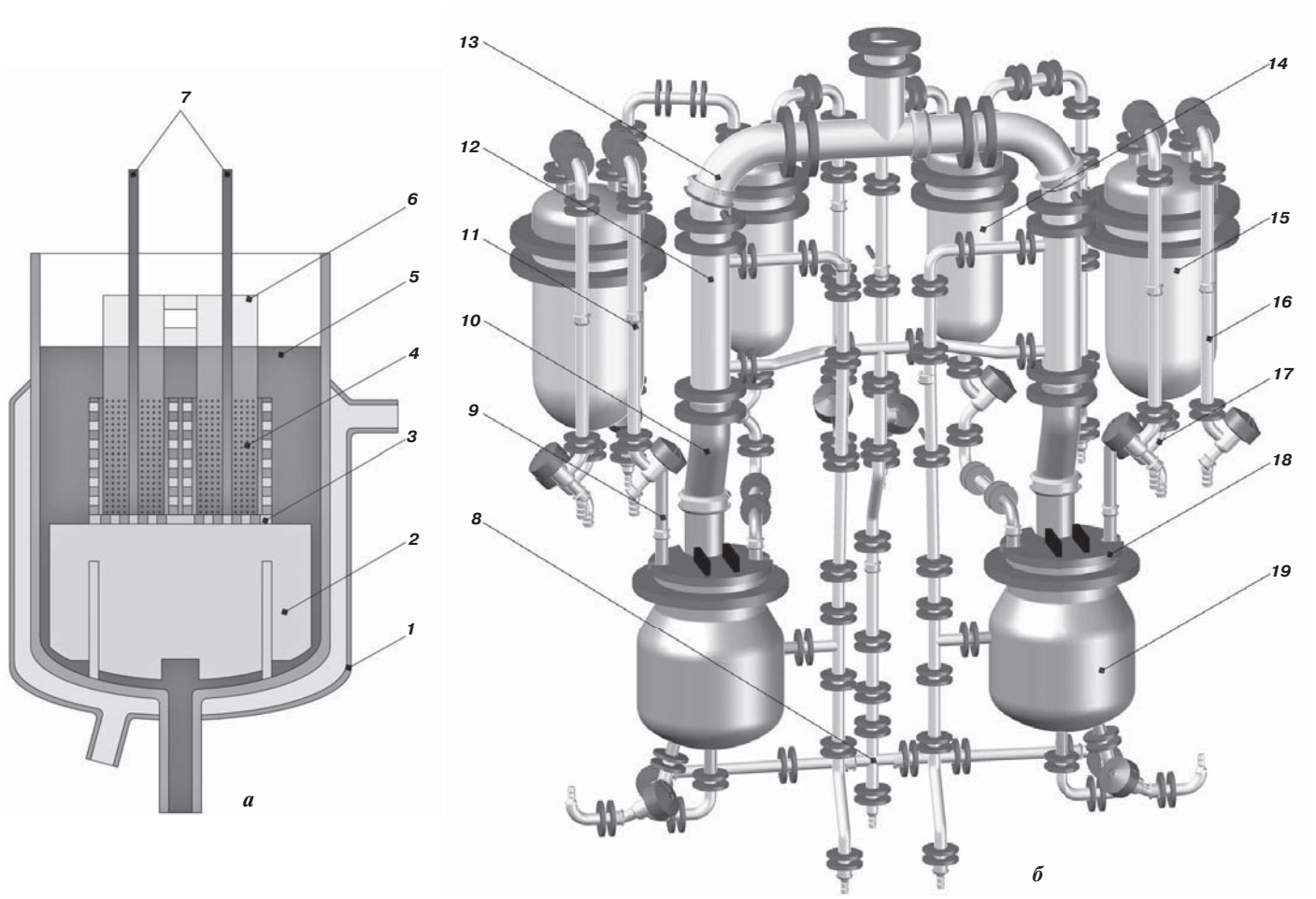


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки (*а*) и электролизного комплекса (*б*)

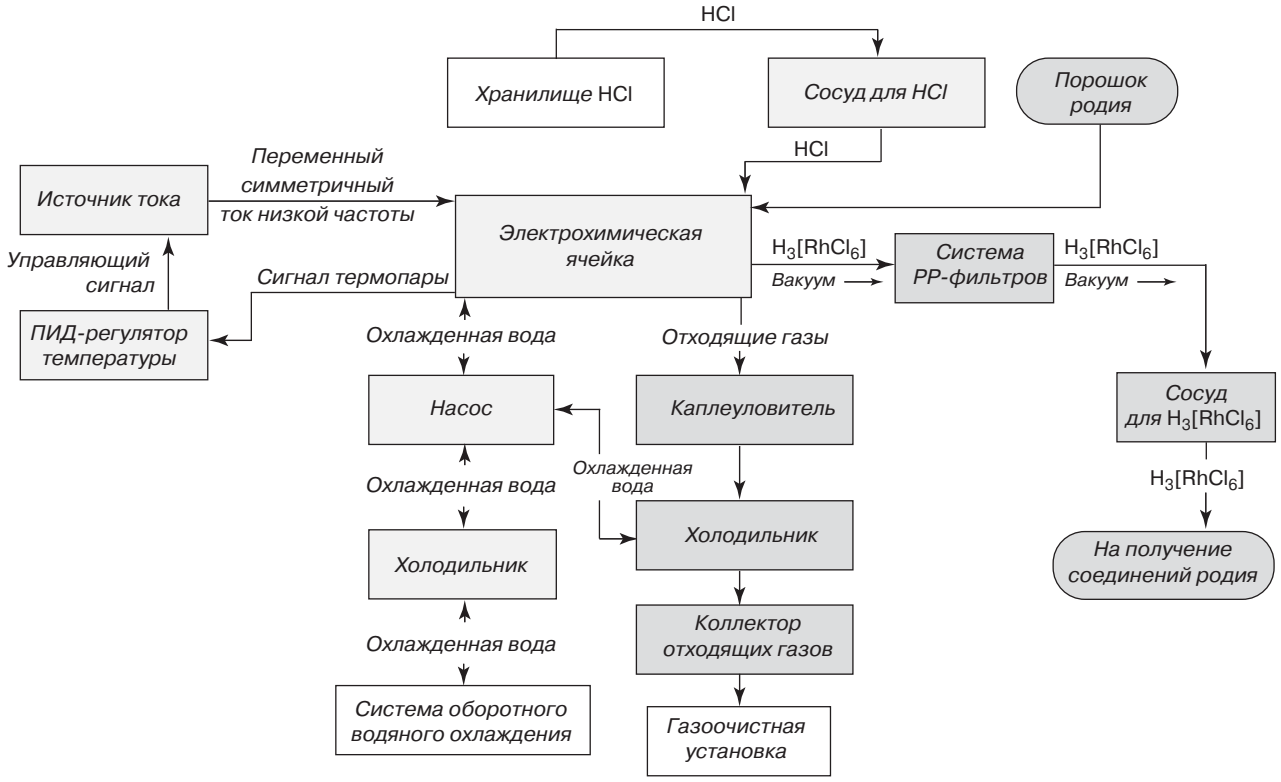


Рис. 3. Принципиальная аппаратурная схема технологии электрохлорирования порошка родия

насос и дополнительный холодильник, использование которого исключает возможность потери раствора $H_3[RhCl_6]$ с охлаждающей водой. Далее газы поступают в коллектор *13*, соединенный с системой газоочистной установки. В ходе технологического процесса происходит обеднение электролита по HCl из-за ее испарения и электрохимического разложения. Для восполнения потерь служит сосуд *14*, в который HCl поступает из хранилища. По завершении процесса источник тока отключают, раствор $H_3[RhCl_6]$ перекачивают через систему полипропиленовых фильтров в вакуумированный сосуд *15*, откуда его подают на получение других соединений родия. Сосуды для хранения растворов $H_3[RhCl_6]$ и HCl оборудованы каналами: впускным *16*, служащим для закачивания раствора; выпускным *17*, служащим для слива раствора; вакуумным *11*, служащим для вакуумирования. Дубликаторный сосуд оборудован только выпускным каналом.

Принципиальная аппаратурная схема технологии электрохлорирования порошка родия приведена на рис. 3.

Производительность электролизного комплекса по родию составляет не менее 200 кг/год. Условия работы комплекса: марка порошка родия — РдА-0; крупность частиц ≤800 мкм; плотность тока 100–150 А на 1 кг порошка родия; частота тока ≤1 Гц; напряжение на ячейке 5–15 В; температура электролита 40–60 °С; продолжительность одной операции электрохлорирования 72 ч; расход электроэнергии ≤160 кВт·ч на 1 кг родия; расход HCl ≤35 дм^3 на 1 кг родия. Характеристики получаемого продукта: концентрация родия в получаемом растворе 40–50 г/дм^3; объем раствора, получаемого в одной ячейке, 25 дм^3; выход годного ≥99,6 %; суммарное содержание примесей (Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Cu) в получаемом растворе ≤0,1 % относительно концентрации родия.

Раствор $H_3[RhCl_6]$ пригоден для получения других соединений родия (хлорида, нитрата, сульфата, фосфата, йодида) с использованием классических приемов гидрометаллургии:

$$H_3[RhCl_6] \xrightarrow{80\ ^oC} RhCl_3 + 3HCl; \quad (4)$$

$$RhCl_3 + 2NaOH + NaHCO_3 \rightarrow \rightarrow Rh(OH)_3 + 3NaCl + CO_2; \quad (5)$$

$$Rh(OH)_3 + HA \rightarrow RhA + H_2O; \quad (6)$$

$$RhCl_3 + 3NaI \rightarrow RhI_3 + 3NaCl, \quad (7)$$

где *A* — анион кислоты (азотной, серной или фосфорной) [12, 13].

Заключение

Технология электрохлорирования порошка родия внедрена на АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» в 2014 г. За время эксплуатации электролизного комплекса переработано свыше 120 кг родия. Из раствора родиевой кислоты изготовлено более 1,2 т раствора нитрата родия.

В числе достоинств технологии: простота, высокая степень автоматизации, высокая производительность (не менее 200 кг родия в год), низкие операционные и трудозатраты, высокая эффективность (выход годного не менее 99,6 %), минимальные экологические риски (хлор, генерируемый в электролизном комплексе, не требует хранения), высокое качество готовой продукции (содержание любой из примесей не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ %), раствор родиевой кислоты пригоден для получения других соединений родия.

Технология может быть использована предприятиями, занимающимися производством автомобильных катализаторов и ювелирных изделий, не имеющих собственной сырьевой базы, но желающих самостоятельно производить прекурсоры для получения автокаталитических композиций и электролитов родирования из порошка родия.

Авторы выражают признательность зав. каф. МТЦМ УрФУ проф. С. С. Набойченко за помощь в написании статьи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мировой и российский рынок МПГ 2015: концентраты, платина, палладий, родий, иридий, рутений, осмий : аналит. обз. [Электронный ресурс]. — Екатеринбург : MetalResearch, 2015. — 150 с. Режим доступа : http://www.metalresearch.ru/world_rus_PGM_market_2015.html (дата обращения: 20.04.16)
2. **Пат. 2265579 РФ, МПК[7] C 01 G 55/00.** Способ получения раствора нитрата родия / Коник К. П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» ; заявл. 27.05.04 ; опубл. 10.12.05, Бюл. № 34.
3. **Пат. 2208586 РФ, МПК[7] C 01 G 55/00.** Способ получения раствора нитрата родия / Буслаева Т. М. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова ; заявл. 19.12.00 ; опубл. 20.07.03.
4. Прикладная электрохимия : учебник для вузов / под ред. А. П. Томилова. — М. : Химия, 1984. — 520 с.

5. **Llopis J., Tordesillas I. M., Muniz M.** Anodic corrosion of rhodium in hydrochloric acid solutions // Electrochimica Acta. 1965. Vol. 10, No. 11. P. 1045–1055.
6. **Byeong-Chul Yu, Soo-Kyung Kim, Jeong-Soo Sohn, Hun-Joon Sohn.** Electrochemical behaviour and electrowinning of rhodium in acidic chloride solution // Journal of Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 44, No. 6. P. 741–745.
7. **Schulz E. N., Salinas D. R., Garcia S. G.** Electrodeposition of rhodium onto a pre-treated glassy carbon surface // Electrochemistry Communications. 2010. Vol. 12, No. 4. P. 583–586.
8. **Llopis J., Vazquez M.** Passivation of rhodium in hydrochloric acid solutions // Electrochimica Acta. 1964. Vol. 9, No. 12. P. 1655–1663.
9. Электроосаждение благородных и редких металлов / под ред. Л. И. Каданера. — Киев : Техніка, 1974. — 160 с.
10. **Ямпольский А. М.** Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. — Л. : Машиностроение, 1977. — 96 с.
11. **ГОСТ 12342–81.** Родий в порошке. Технические условия. — Введ.1983–01–01.
12. **Барабошкин В. Е.** и др. Эффективная технология получения хлорида родия // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов : сб. тез. — Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2013. С. 132.
13. **Medvedev S.** et al. An electrochemical method and a technological solution to rhodium chloride production // IPMI® 39th Annual Conference : Proceedings [Electronic Resource]. — Madison : Omnipress, 2015. — 1 CD-ROM.

ЦМ

Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). 2016. No. 9. pp. 57–62
DOI: http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.09.08

INDICATORS OF RHODIUM POWDER ELECTROCHLORINATION TECHNOLOGY

Information about authors
V. N. Voinov, Leading Research Engineer[1]
K. P. Konik, Head of Refinery Shop[1]
E. A. Kuzas, Engineer[2], e-mail: e.kuzas@ezocm.ru
S. V. Lobko, Leading Research Engineer[1]

[1] Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
[2] "EZOCM-ENGINEERING" LLC, Verkhnyaya Pyshma, Russia.

Abstract
Specialists from Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant developed and introduced the efficient technology of obtaining of rhodium hydrochloric acid, which provides the electrochlorination of rhodium powder in HCl solution.
Laboratory investigations defined the most suitable process parameters, including type, frequency and density of current. Industrial realization of the process developed the electrochemical cell, working in completely automated electrolysis complex, used for atomic chlorine generation with application of symmetrical alternating low-frequency current and chlorination of rhodium powder.
This technology has the following advantages: simplicity; high automation grade; high production capacity (not less than 200 kg of rhodium per year); low operational and labor costs; high efficiency (yield is not less than 99.6%); minimal ecological risks (chlorine, generated in electrolysis complex, requiring no storage); high quality of finished output (content of any impurity (Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Cu) is not more than $5 \cdot 10^{-3}$%); solution of rhodium acid, suitable for obtaining of other rhodium compounds (chloride, nitrate, sulfate, phosphate, iodide) using classical approaches of hydrometallurgy.
This technology can be used by automobile catalysts and jewelry production enterprises, which have no own raw material base, but want their own precursor production for obtaining of autocatalytic compositions and rhodium plating electrolytes from rhodium powder.
Key words: powder, rhodium, electrochlorination, volumetric anode, hydrochloric acid, atomic chlorine, passivation, metallization, electrochemical cell, electrolysis complex.

References
1. *Mirovoy i rossiyskiy rynok metallov platinovoy gruppy 2015: kontsentraty, platina, palladiy, rodiy, iridiy, ruteniy, osmiy : analiticheskiy obzor* (Global and Russian platinum group metal market 2015: concentrates, platinum, palladium, rhodium, iridium, ruthenium, osmium : analytical review). Ekaterinburg : MetalResearch, 2015. 150 p. Available at: http://www.metalresearch.ru/world_rus_PGM_market_2015.html (accessed: April 20, 2016) (in Russian)
2. Konik K. P. et al. *Sposob polucheniya rastvora nitrata rodiya* (Method of obtaining of rhodium nitrate solution). Patent RF, No. 2265579, IPC[7] C 01 G 55/00. Applier and patent-holder: JSC Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant. Applied: 27.05.04. Published: 10.12.05. Bulletin No. 34.
3. Buslaeva T. M. et al. *Sposob polucheniya rastvora nitrata rodiya* (Method of obtaining of rhodium nitrate solution). Patent RF, No. 2208586, IPC[7] C 01 G 55/00. Applier and patent-holder: Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov. Applied: 19.12.00. Published: 20.07.03.
4. *Prikladnaya elektrokhimiya : uchebnik dlya vuzov* (Applied electrochemistry : tutorial for universities). Under the editorship of A. P. Tomilov. Moscow : Khimiya, 1984. 520 p.
5. Llopis J., Tordesillas I. M., Muniz M. Anodic corrosion of rhodium in hydrochloric acid solutions. Electrochimica Acta. 1965. Vol. 10, No. 11. pp. 1045–1055.
6. Byeong-Chul Yu, Soo-Kyung Kim, Jeong-Soo Sohn, Hun-Joon Sohn. Electrochemical behaviour and electrowinning of rhodium in acidic chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 44, No. 6. pp. 741–745.
7. Schulz E. N., Salinas D. R., Garcia S. G. Electrodeposition of rhodium onto a pre-treated glassy carbon surface. Electrochemistry Communications. 2010. Vol. 12, No. 4. pp. 583–586.
8. Llopis J., Vazquez M. Passivation of rhodium in hydrochloric acid solutions. Electrochimica Acta. 1964. Vol. 9, No. 12. pp. 1655–1663.
9. *Elektroosazhdenie blagorodnykh i redkikh metallov* (Electrosedemintation of noble and rare metals). Under the editorship of L. I. Kadaner. Kiev : Tekhnika, 1974. 160 p.
10. Yampolskiy A. M. *Elektroliticheskoe osazhdenie blagorodnykh i redkikh metallov* (Elecrolytic sedimentation of noble and rare metals). Leningrad : Mashinostroenie, 1977. 96 p.
11. *GOST 12342–81. Rodiy v poroshke. Tekhnicheskie usloviya* (State Standard 12342–81. Rhodium in powder. Specifications). Introduced: January 01, 1983. (in Russian)
12. Baraboshkin V. E. et al. Effektivnaya tekhnologiya polucheniya khlorida rodiya (Efficient technology of obtaining of rhodium chloride). *XX Mezhdunarodnaya Chernyaevskaya konferentsiya po khimii, analitike i tekhnologii platinovykh metallov : sbornik tezisov* (XX International Chernyaev conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals : collection of thesises). Krasnoyarsk : Siberian Federal University, 2013. p. 132.
13. Medvedev S. et al. An electrochemical method and a technological solution to rhodium chloride production. IPMI® 39th Annual Conference : Proceedings. Madison : Omnipress, 2015. 1 CD-ROM.