

# 电化学溶解铑粉工艺条件研究

郝婷婷, 蒋凌云, 于海斌, 臧甲忠

(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

**摘要:** 铑的高效快速溶解是其冶金领域的关键环节, 并且是公认的技术难题。研究了电化学溶解铑的工艺, 探索了液固比、电极直径大小、反应液中铑浓度对铑粉溶解速率的影响。结果表明, 合理的液固比为 15~90 mL/g; 电极直径越大铑粉溶解速度越快; 铑浓度过高抑制铑粉的溶解。在最佳反应条件下铑粉溶解速率为 1 g/h。

**关键词:** 铑粉; 电化学溶解; 液固比; 电极直径

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0117-03

## Study on Electrochemical Dissolution Technological Conditions of Rhodium Powder

HAO Tingting, JIANG Lingyun, YU Haibin, ZANG Jiazhong

(CenterTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co. Ltd., Tianjin 300131, China)

**Abstract:** The high efficient and quick dissolution of rhodium is a key part and a recognized technical problem in the field of rhodium metallurgy. The process of dissolving rhodium by electrochemical method was studied. Effects of factors, such as the liquid-solid ratio, the diameter of the electrode and the concentration of rhodium in solution on rhodium dissolution rate were investigated. The experimental results show that, the ratio of liquid-solid ratio is reasonable between 15~90 mL/g, the dissolution rate of rhodium powders is positive correlated with the electrode diameter and is negative correlated with the rhodium concentration. Under the optimum reaction conditions, the dissolution rate is 1 g/h

**Key words:** rhodium powder; electrochemical dissolution; liquid-solid ratio; electrode diameter

铑属于铂族金属, 具有高熔点、高强度、抗氧化、耐腐蚀等优点, 是现代工业中不可缺少的关键材料<sup>[1]</sup>。同时铑合金及配合物作为催化剂具有高的活性、稳定性和选择性, 在汽车尾气处理、化学工业、医药、航空航天等领域都有较为广泛的应用<sup>[2]</sup>。商品铑大多以铑粉形式销售, 在实际应用时须先转化为铑的基础化合物再进行加工处理, 比如应用于烯烃羰基合成反应的铑派克催化剂就是以三氯化铑为原料经过两步反应制备得到。铑化学惰性很强, 是最难溶解的贵金属之一, 而铑的分离、提纯、精炼都需要将铑物料首先进行有效溶解。所以高效快速溶解铑是一个关键课题<sup>[3]</sup>。

目前铑的溶解技术主要有: 中温氯化法、高温

熔融法、溶液化学溶解法及电化学溶解法<sup>[4-7]</sup>等。其中前三种传统溶解技术研究年限较长是比较成熟的技术, 但是都存在单程溶解率低、溶解条件苛刻、对设备要求高、引入杂质金属等缺点。电化学溶解方法是一种完全不同的方法, 可避免高温高压且溶解过程不引入新的杂质<sup>[8-10]</sup>。本文在前人研究的基础上, 以盐酸为电解质, 考察电解反应液固比、电极直径对铑粉溶解速率的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

商品铑粉(99.99%); 浓盐酸(AR); 超纯水。

石墨电极(光谱纯)直径为 6、12 和 35 mm; 电子天平; 砂芯过滤器(G4 砂板); 定制电解池; 恒温油浴锅; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)。

### 1.2 实验方法

称取 0.6 g 铑粉放入电解池中, 随后向电解池中加入适量 8 mol/L 盐酸, 将电解池放入油浴中, 调节到所需温度。组装好电路, 选择不同直径石墨棒为电极, 连接电流表, 设定电压 3~5 V, 电解反应进行。电解过程有气泡冒出, 反应剧烈, 电解进行一定时间后停止, 自然冷却后取样, 检测测定溶解的铑量。

实验 2.1 及 2.2 均选用直径为 6 mm 的石墨电极; 实验 2.3 选用 6、12 和 35 mm 电极做对比实验。

### 1.3 检测方法

电解得到铑液称取重量(g), 取少量铑液稀释一定倍数, 用 ICP-AES 检测铑含量, 结合体积和稀释倍数计算得到溶解铑量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同液固比对铑溶解速率的影响

液固比(mL/g)是指电解液盐酸的体积与铑粉质量的比, 电解反应过程中不同的液固比对铑粉溶解速率影响较大, 本文设计进行了一系列不同液固比的电解实验。表 1 是不同液固比条件下分别电解 0.5、1 h 所溶解铑量。由表 1 可见, 随着液固比的降低, 铑溶解速率增快。当液固比为 90 时铑溶解量有明显异常, 由于该组实验是铑粉放大 10 倍量的反应, 铑溶解量明显增多, 可能由于放大实验中, 随着反应进行, 铑粉消耗对整个反应的液固比影响较小, 所以反应速率一直维持在高水平上。

表 1 不同液固比条件电解不同时间的铑溶解量

Tab.1 The electrolyzed amount of rhodium with different liquid-solid ratio for different time

| 编号 | 液固比/(mL/g) | 铑溶解量/g |       |
|----|------------|--------|-------|
|    |            | 0.5 h  | 1 h   |
| 1  | 1200       | 0.083  | 0.103 |
| 2  | 600        | 0.109  | 0.171 |
| 3  | 120        | 0.229  | 0.37  |
| 4  | 90         | 0.294  | 0.571 |
| 5  | 30         | 0.423  | 0.586 |
| 6  | 15         | 0.486  | 0.719 |

虽然液固比低的条件下电解速率明显增大, 但是液固比太低导致电解液的量较少, 电解反应进行一段时间反应液铑浓度过高影响反应的持续进行, 所以选择液固比在 15~90 mL/g 之间比较合理。

### 2.2 连续电解实验中铑粉溶解速率变化

固定液固比为 90 mL/g, 并放大 10 倍, 即铑粉量为 6 g 进行电解连续实验, 实验过程中每 0.5 h 时取样, 检测铑溶解量, 所得数据如表 2 所列, 图 1 为随着电解进行铑溶解量增加的柱状图。反应进行 5.5 h 共溶解铑粉 3.5 g, 通过铑增加量可以看出, 最高电解速度下(反应进行 3 h 左右)每小时约溶解 1 g 铑粉。从图 1 中明确看出前 3 h 铑溶解速率一直平稳上升, 3 h 时达到顶峰。4 h 时有略微下降但也能维持在较高的水平上, 随后电解反应速度明显下降, 分析认为主要有两方面的原因, 一是随着反应的进行盐酸消耗、挥发较多, 导致酸浓度下降影响速率; 二是铑粉电解, 使溶液中铑浓度增大, 减缓了铑粉的溶解速率。综合以上分析, 为保证高速率电解应及时将铑液移出, 并补加新鲜的盐酸。

表 2 铑粉在连续电解反应中的溶解

Tab.2 Dissolution of rhodium powder in continuous electrolytic reaction

| 时间/min   | 31    | 61    | 91    | 121   | 151   | 183   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rh 溶解量/g | 0.294 | 0.571 | 0.905 | 1.251 | 1.630 | 2.129 |
| Rh 增加量/g | 0.294 | 0.276 | 0.334 | 0.347 | 0.379 | 0.498 |
| 时间/min   | 213   | 243   | 273   | 303   | 333   | —     |
| Rh 溶解量/g | 2.584 | 2.985 | 3.227 | 3.411 | 3.509 | —     |
| Rh 增加量/g | 0.455 | 0.401 | 0.242 | 0.184 | 0.098 | —     |

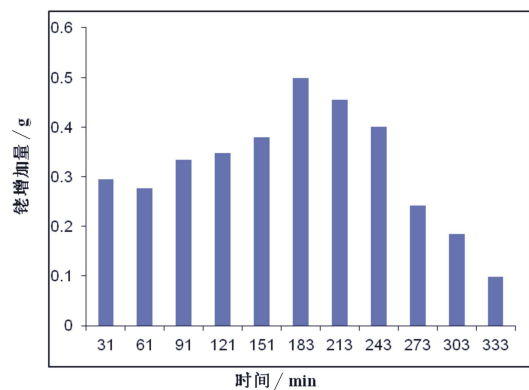


图 1 连续电解反应铑溶解增加量随时间变化的柱状图

Fig.1 Continuous electrolysis reaction, the addition of rhodium dissolved histogram change over time

### 2.3 电极直径大小对电解速率的影响

固定液固比为 90 mL/g, 铑粉 6 g, 更换不同直径电极进行电解反应, 反应数据如表 3 所列。

表 3 不同直径电极铑溶解量

Tab.3 The electrolyzed amount of rhodium with different electrode diameter for different time

| 电极直径  | 铑溶解量/g |      |
|-------|--------|------|
|       | 0.5 h  | 1 h  |
| 6 mm  | 0.29   | 0.57 |
| 12 mm | 0.67   | 0.96 |
| 35 mm | 1.35   | 2.92 |

由表 3 发现, 电极直径对铑粉的溶解速率有很大影响。随着电极直径变大, 电解速率明显加快, 铑粉溶解速率增长倍数几乎与电极直径增大倍数一致。这一发现对电解溶解铑方法的工业化应用有一定的意义。

在实际操作中, 电解反应进行一段时间后, 铑浓度升高, 会降低电解速率, 应及时将高浓度铑液移出并补加新鲜电解液。

## 3 结论

本文考察了电解反应液固比、电极直径对铑粉溶解速率的影响, 同时考察了随着电解反应的进行铑溶解速率的变化情况。电解反应过程中随着反应液固比降低铑粉溶解速度增大, 但考虑到电解液的

量过少影响反应的持续进行, 所以液固比优化在 15~90 mL/g 之间比较合理; 电极直径越大铑溶解速率越大。

### 参考文献:

- [1] RUBEZHOV A Z. Platinum group organometallics for electronics and related uses[J]. Platinum metal review, 1992, 36(1): 26-33.
- [2] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
- [3] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.
- [4] 刘时杰. 铑钌金属及其它难溶贵金属物料的溶解[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 47-51.
- [5] 韩守礼, 王金营, 赵雨, 等. 难溶铑粉的溶解工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3): 40-43.
- [6] 赵家春, 董海刚, 范兴祥, 等. 难溶铑物料高温高压快速溶解技术研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 42-45.
- [7] 刘时杰, 顾华祥, 汪云华. 一种快速高效溶解粗金属铑的新技术[J]. 贵金属, 2013, 35(S1): 1-6.
- [8] 孙巍. 难溶贵金属铑的电化学溶解规律及工艺条件研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2013.
- [9] 吕顺丰, 张秀英, 吴秀香. 一种三氯化铑的制备方法: CN101100756[P]. 2010-07-07.
- [10] 吕顺丰, 张秀英, 吴秀香. 交流电弧法溶解铑粉的电解池系统及其应用: CN102337554[P]. 2013-11-06.