

А.Б. Баяшов, Т.Э. Гаипов

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РОДИЯ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Исследованы электрохимические свойства родия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током. Изучено влияние различных параметров на выход по току растворения родия: концентрации соляной кислоты, плотности тока на родиевом и на титановом электродах, продолжительности электролиза, температуры раствора, частоты переменного тока. Впервые показано, что родий при поляризации переменным током в солянокислой среде растворяется с относительно высоким выходом по току.

Родий – химический элемент VIII группы периодической системы относится к платиновым металлам. Химически чистый родий практически не растворим в кислотах, даже в царской водке [1]. Однако есть отдельные упоминания, что порошкообразный родий растворяется в горячей концентрированной серной кислоте [2]. Родий благодаря твердости, высокой отражательной способности и хорошей сопротивляемости коррозии применяется в научных исследованиях и разнообразных областях техники. Родий обладает весьма высокими показателями в процессах катализа и имеет ряд преимуществ перед другими платиновыми металлами. Широко применяются родиевые катализаторы на носителях при различных гидрогенизационных процессах в органической химии (получение бензола и т.д.). Примеси родия оказывают активизирующее влияние и на другие катализаторы, такие, как медь, никель, палладий и платина [3]. В связи с этим актуален вопрос об извлечении родия из отработанных катализаторов, с поверхностей технического оборудования, а также из различных металлических отходов в виде лома. Одной из основных проблем является перевод родия в раствор. Из литературных данных [4] известны методы перевода родия в раствор спеканием с  $\text{BaO}_2$  или сплавлением с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и

другие, однако они трудоемки, энергоемки, длительные и связаны с введением дополнительных реагентов.

Трудным является и электрохимическое растворение, так как родий анодно пассивируется. Анодная пассивация родия объясняется адсорбцией атомов кислорода на поверхности металла, образующих диполи, отрицательные полюса которых направлены от поверхности металла к раствору. Это в итоге препятствует переходу родия в раствор [5].

Применение переменного тока для растворения родия является новым перспективным направлением в современной прикладной электрохимии. Нами изучено поведение ряда металлов при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Показано, что при поляризации металлов переменным током возможно растворение “нерастворимых” и “труднорастворимых” металлов с образованием различных соединений [6–11].

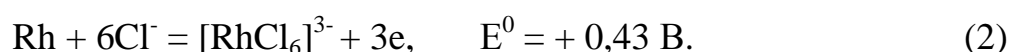
Помимо этого нами впервые исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения родия: концентрации соляной кислоты, плотности тока на родиевом и на титановом электродах, продолжительности электролиза, температуры раствора, частоты тока. Межэлектродные пространства разделены катионитовой мембраной МК-40. Выход по току растворения родия при поляризации переменным током рассчитывали как трехэлектронный процесс на анодный полупериод переменного тока. Для сравнения исследовалось также анодное растворение родия при поляризации постоянным током, т.е. при анодной поляризации.

В ходе предварительных опытов было установлено, что при поляризации двух родиевых электродов промышленным переменным током частотой 50 Гц металл практически не растворяется. При замене одного родиевого электрода на титановый электрод с маленькой поверхностью родий интенсивно растворяется. Нами исследовано влияние плотности тока на титановом электроде в диапазоне 500–30 000 А/м<sup>2</sup> на выход по току растворения родия. На рис. 1 показана зависимость выхода по току и

скорости растворения родия от плотности тока на титановом электроде. Максимальный выход по току растворения родия наблюдается при плотности тока на титановом электроде, равной  $2500 \text{ А/м}^2$ . Растворение родия при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц, когда вторым вспомогательным электродом является титан, объясняется следующим образом: когда титановый электрод оказывается в анодном полупериоде переменного тока, в начале анодного полупериода образуется оксидная пленка ( $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ), обладающая вентильным (полупроводниковым) свойствам. В связи с этим дальнейшее протекание тока в электрохимической цепи прекращается. В этот момент родиевый электрод находится в катодном полупериоде, и на нем никакие процессы практически не протекают. А когда титановый электрод находится в катодном полупериоде, его оксидная пленка в этой направлении хорошо пропускает электричество и на нем протекает реакция восстановления ионов водорода с образованием молекулярного газа по реакции



В это время родиевый электрод оказывается в анодном полупериоде переменного тока, и соответственно будет протекать реакция окисления с образованием ионов родия:



Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току растворения родия объясняется тем, что при разных плотностях тока на поверхности титана образуются оксидные пленки различного состава имеющие разные полупроводниковые свойства. По-видимому, в данном растворе при плотности тока на титановом электроде  $2500 \text{ А/м}^2$  на его поверхности формируется оксидная пленка с самыми лучшими полупроводниковыми свойствами. Таким образом, в данном случае титан одновременно выполняет роль вспомогательного электрода и роль выпрямителя переменного тока.

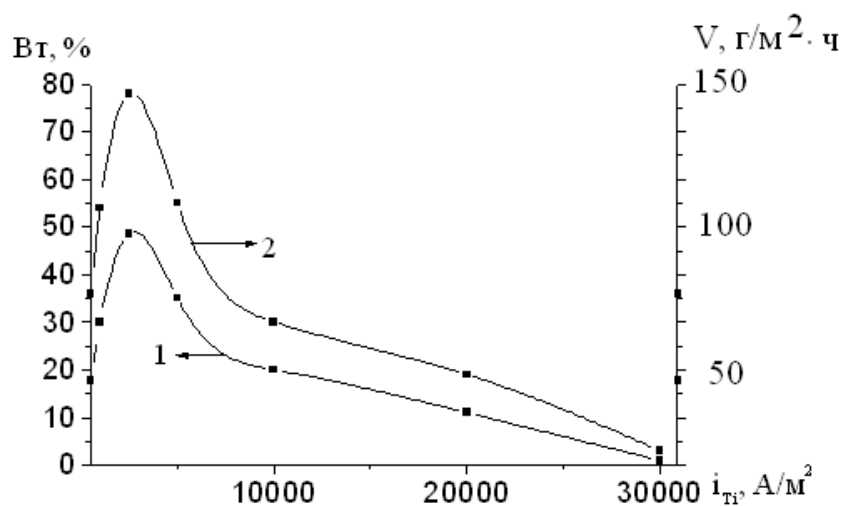


Рис 1. Зависимость выхода по току и скорости растворения родия от плотности тока на титановом электроде при поляризации промышленным переменным током ( $i_{Rh} = 500 A/m^2$ , 5 н НСl,  $\tau = 0,5$  ч)

Кроме того, нами исследована зависимость выхода по току растворения родия от плотности тока на родиевом электроде. Как видно из рис. 2, с повышением плотности тока уменьшается выход по току растворения родия. Это объясняется протеканием побочных реакций – выделением хлора и кислорода. Для сравнения исследовали растворение родия при поляризации постоянным током, т.е. при анодной поляризации.

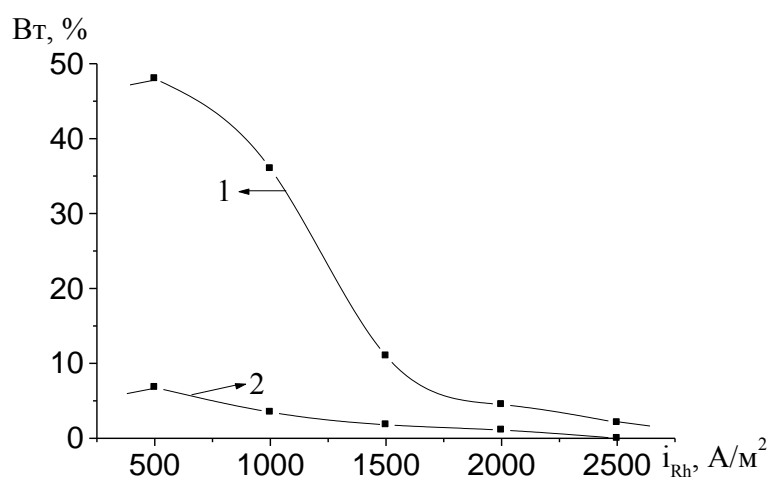


Рис. 2. Зависимость выхода по току растворения родия от плотности тока на родиевом электроде при поляризации промышленным переменным (1) и постоянным (2) током ( $i_T = 2500 A/m^2$ , 5 н НСl,  $\tau = 0,5$  ч)

Как показано на рис. 2, выход по току растворения родия при поляризации переменным током намного выше, чем в случае использования постоянного тока, что указывает на эффективность применения переменного тока для растворения родия.

Из рис. 3 (кривая 1) следует, что с повышением концентрации соляной кислоты растет выход по току растворения родия. Это, по-видимому, связано с тем, что с повышением концентрации ионов хлора увеличивается хлорид – лиганды. Для сравнения исследовали растворение родия при поляризации постоянным током, т.е. при анодной поляризации (рис. 3, кривая 2). При этом выход по току растворения родия намного ниже. Например, в 5 н растворе соляной кислоты при поляризации переменным током выход по току растворения родия равен  $\sim 50\%$ , а при анодной поляризации  $\sim 7,5\%$ . Полученные результаты позволяют сделать выводы о том, что при поляризации переменным током выход по току растворения родия повышается более чем в 6 раз.

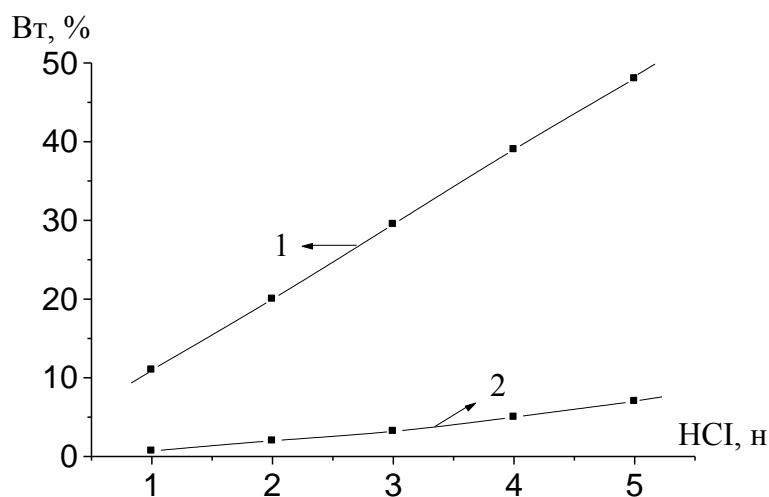


Рис. 3. Влияние концентрации соляной кислоты на выход по току растворения родия при поляризации промышленным переменным (1) и постоянным (2) током ( $i_{Ti} = 2500 \text{ A/m}^2$ ,  $i_{Rh} = 500 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ )

Как показывают результаты исследований (рис. 4), с увеличением температуры раствора выход по току растворения родия закономерно

возрастает. Кажущийся высокий выход по току растворения родия, превышающий 100%, объясняется химическим растворением родия в кислородсодержащем растворе по реакции:

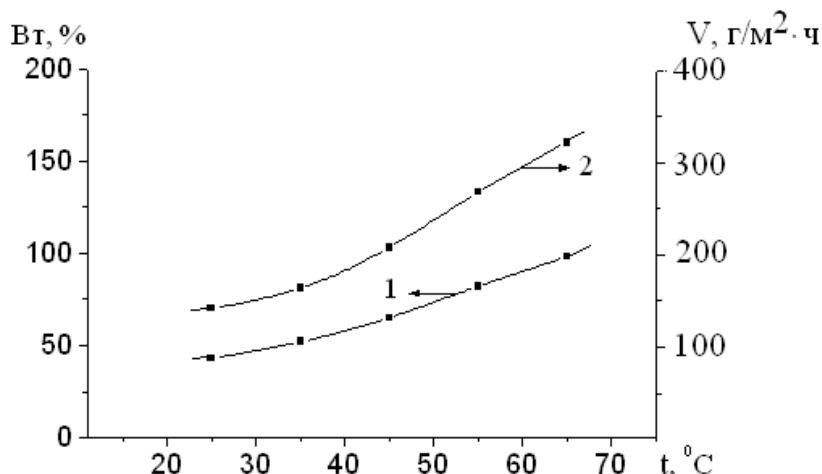


Рис. 4. Влияние температуры на выход по току и скорость растворения родия при поляризации промышленным переменным током ( $i_{\text{Ti}} = 2500 \text{ A/m}^2$ ,  $i_{\text{Rh}} = 500 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ ,  $5\text{н HCl}$ )

Установлено, что с увеличением продолжительности электролиза выход по току и скорость растворения родия закономерно снижаются (рис. 5).

Это можно объяснить несколькими причинами: пассивацией поверхности во времени, солеотложением, а также диффузионными затруднениями, поскольку опыты выполнялись без перемешивания электролита.

Эксперименты, проведенные при различных частотах переменного тока, показали, что родий максимально растворяется при частоте тока 50 Гц, а при частоте тока 1000 Гц и выше растворение металла практически прекращается.

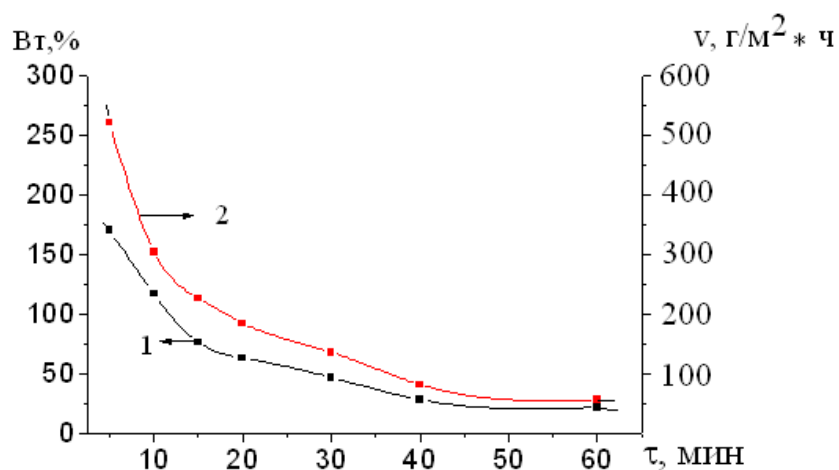


Рис. 5. Влияние продолжительности электролиза на выход по току (1) и скорость растворения (2) родия при поляризации переменным током:

$$i_{Ti} = 2500 \text{ А/м}^2, i_{Rh} = 500 \text{ А/м}^2, 5 \text{ н НСl}$$

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое поведение родия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при поляризации пары электродов родий – родий последний практически не растворяется, а пары электродов родий — титан родий растворяется с относительно высокими выходами по току. Установлено, что при одинаковых условиях при поляризации переменным током выход по току растворения родия более чем в 6 раз выше, чем при поляризации постоянным током.

#### Литература

1. *Стыркас А.Д.* Растворение платиновых металлов // Тезисы докладов 8-го Сопещания по химии, анализу и технологии благородных металлов». Новосибирск, 1969.С. 407 - 412.
2. *Бимши Ф.Е.* // Аналитическая химия благородных металлов. Мир, 1969. Ч. 1 и 2. С. 11 – 14.
3. *Федоров И.А.* // Родий. М.: Наука, 1966, 275 с.

4. *Лобанов Е.М., Хуснутдинов Р.И.* Приготовление эталонных растворов иридия и родия для радиоактивационного анализа // Ж. анал. химии. 1966, том XXI, вып. 6. с 743 – 745.
5. *Каданер Л., Дик Т.* Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы // Ж. прикл. химии. 1962. Т. XXXV, вып. 1. С. 196 – 197.
6. *Баешов А.* Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990. 107 с.
7. *Баешов А., Баешова А.К., Букетов Г.К., Рустембеков К.В.* // Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда, 1992. С. 66.
8. *Баешов А., Сарбаева Г.Т., Баешова А.К., Журинов М.Ж.* // Электрохимическое поведение свинца в водных растворах при поляризации промышленным переменным током // Поиск. 1996. № 1. С. 7 – 13.
9. *Баешов А., Тулешова Э., Баешова А.К.* // Влияние различных параметров на поведение серебра в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестн. КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. 2005. № 4. С. 154 – 158.
10. *Баешов А., Урумбаева А.А., Журинов М.Ж.* // Электрохимическое поведение золота при поляризации переменным током в растворе серной кислоты. Вестник НАН РК. 2005. № 4. С. 20-24.
11. *Баешов А., Урумбаева А.А., Журинов М.Ж.,* Электрохимическое поведение золота в соляной кислоте при поляризации переменным током. Вестник НАН РК. 2005 № 4. С. 104-107.



## Резюме

Айнымалы тоһпен поляризациялансан родий электродының тцз ҺышҺылы ерiтiндiсiндегi электрохимиялыҺ Һасиетi зерттелдi. Кртурлi параметрлердiгi родидiгi еруiнiгi тоҺ бойынша шысымына ксерi Һарастырылды: тцз ҺышҺылының концентрациясы, родий жкне титан электродтарындасы тоҺ тысыздыҺтары, электролиз цзаҺтысы, ерiтiндi температурасы, айнымалы тоҺ жиiлiгi. Айнымалы тоҺпен поляризациялансан родий электродының тцз ҺышҺылы ерiтiндiсiнде жосары тоҺ бойынша шысымымен ерiтiндiгi алсаш рет крсетiлдi.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского

Поступила 01.03.07