

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ «АКТИВНЫЙ УГОЛЬ – РАСТВОР СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА»

Ю.А. Тарасенко, А.А. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164

Показано, что системы с восстановительной сорбцией «активный уголь – раствор соединения благородного металла», в которых протекают различные Red/Ox-реакции, функционируют как своеобразные «электрохимические триггеры». Регулятором устойчивых состояний – восстановления ионов на развитой поверхности угля и растворения осажденной металлической фазы – является «кислородная реакция». Проведенный теоретико-экспериментальный анализ таких систем является основой разработки алгоритмов управления протекающими в них бестоковыми процессами.

Введение

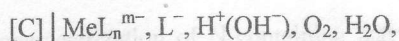
Активные угли (АУ) являются эффективными поглотителями благородных металлов (БМ) из минерализованных растворов [1], причем в ряде случаев процесс сорбции сопровождается восстановлением ионов электроположительных (благородных) металлов из растворов их комплексов на развитой поверхности АУ вплоть до металлического состояния [2]. Такая особенность АУ была положена в основу разработки методов глубокого и селективного извлечения БМ из растворов сложного солевого состава применительно к задачам гидрометаллургии [3], а также для приготовления нанесенных на АУ катализаторов [4].

При исследовании взаимодействия АУ с растворами соединений БМ мы столкнулись с необычным поведением таких систем, отличающим их от других типов сорбционных процессов. Оказалось, что в сорбционных системах «АУ – раствор соединения БМ» самопроизвольно протекают Red/Ox-реакции, которые характеризуются пространственным разделением актов восстановления ионов БМ и окисления поверхности АУ, и, следовательно, такие процессы имеют электрохимическую природу [5]. Это позволило предложить и развить концепцию восстановительной сорбции (ВС) – самопроизвольного бестокового процесса электрохимического восстановления ионов электроположительных металлов в ходе их адсорбции из растворов на поверхности АУ [6, 7]. Системы с ВС рассматриваются нами как открытые и неравновесные, моделирование которых требует использования термодинамики необратимых процессов [8, 9].

Цель работы – рассмотрение особенностей поведения таких короткозамкнутых систем, обусловленного электрохимической природой протекающих в них процессов. Наибольший интерес представляет изучение устойчивых состояний и разработка алгоритмов управления процессами ВС.

Системы «активный уголь – раствор соединения благородного металла»

В настоящей работе представлены результаты исследования адсорбционных систем:



где $[C]$ – восстановительный сорбент – АУ; MeL_n^{m-} – простые или комплексные ионы БМ (Ag^+ , $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ и др.); L^- – анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др.); $H^+(OH^-)$ – кислая или щелочная среда; O_2 – растворенный в электролите или адсорбированный на поверхности АУ кислород [3].

Активные угли. АУ – полимерные органические полупроводники, элементы структуры которых образованы связанными между собой графитоподобными слоями. Благодаря наличию практически делокализованных электронов, свободно перемещающихся по системам сопряженных π -связей, они характеризуются узкой запрещенной зоной, малым удельным сопротивлением и высокой электронодонорной способностью [10]. Именно области полисопряжения, а также возможное присутствие в составе АУ различных гетероатомов и/или поверхностных функциональных групп, обуславливают многие особенности их поведения [11, 12]. АУ характеризуются выраженной способностью к молекулярной сорбции, поверхностному комплексообразованию и ионному обмену [2].

В водных растворах АУ термодинамически нестабильны и могут подвергаться окислению с формированием поверхностных окисленных состояний $[C(O)]$ в виде различных кислородсодержащих функциональных групп [10, 13]. Таким образом, АУ проявляют восстановительные свойства и на их поверхности могут осуществляться электроно- и ионообменные реакции.

Если АУ подвергнуть высокотемпературной обработке, то образуются так называемые активированные АУ, потенциалы которых располагаются вблизи “нуля” по водородной шкале [14]. Благодаря повышенным электронодонорным свойствам, они способны восстанавливать из растворов ионы электроположительных металлов, а также кислород и другие окислители [11].

При обработке АУ различными окислителями (азотная кислота, пероксид водорода и др.) образуются окисленные АУ, восстановительная способность которых существенно подавлена (потенциалы таких углей сдвинуты на сотни милливольт в положительную область по водородной шкале) [2, 15, 16].

Существенной особенностью АУ является то, что это материалы с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой; в растворах электролитов АУ ведут себя как системы с распределенными параметрами, а кислород принимает непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах на АУ [17, 18].

Благородные металлы. Определению благородных (электроположительных) металлов формально соответствуют элементы подгруппы меди (Cu , Ag , Au), ртуть (Hg) и металлы платиновой группы (Ru , Rh , Pd , Os , Ir , Pt). Они имеют потенциалы, которые в водной среде при стандартных условиях расположены справа от потенциала водородного электрода. Однако в реальных условиях потенциалы БМ значительно отличаются от стандартных величин, поскольку они могут находиться в растворах в виде простых ионов, катионных или анионных комплексов. Так, в случае образования комплексов порядок расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений изменяется и определяется соотношением констант нестойкости комплексов. Поэтому ряды напряжений металлов в различных комплексообразующих системах существенно отличаются от последовательности, составленной для стандартной шкалы.

В табл. 1 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы БМ в водных растворах (по водородной шкале). Видно, что изменение ионного состава раствора (переход из простых катионов в формы катионных или анионных комплексов) всегда приводит к смещению их потенциалов в отрицательную область. Например,

перевод золота из катионного состояния в форму хлоридного анионного комплекса сдвигает его потенциал на 0,5 В, а в форму цианидного комплекса – вообще перемещает его потенциал в отрицательную область водородной шкалы.

Таблица 1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы БМ в водных растворах

Электроды	$\phi^0, \text{В}$	Электроды	$\phi^0, \text{В}$
$\text{Au}^{3+} \text{Au}^0$	+ 1,50	$\text{RhCl}_6^{3-} \text{Rh}^0$	+ 0,50
$\text{AuCl}_4^- \text{Au}^0$	+ 1,00	$\text{RuCl}_6^{3-} \text{Ru}^0$	+ 0,38
$\text{Au}(\text{CN})_2^- \text{Au}^0$	- 0,61	$\text{PdCl}_4^{2-} \text{Pd}^0$	+ 0,62
$\text{Ag}^+ \text{Ag}^0$	+ 0,80	$\text{PtCl}_6^{2-} \text{Pt}^0$	+ 0,74
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{Ag}^0$	+ 0,37	$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}^0$	+ 0,85
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^0$	+ 0,34	$\text{HgCl}_4^{2-} \text{Hg}^0$	+ 0,38
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{Cu}^0$	- 0,07	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \text{Hg}^0$	- 0,37

Отметим, что подбором подходящих комплексообразователей можно изменять равновесный потенциал БМ в весьма широких пределах, иногда переводя их даже в разряд “неблагородных”. Важно учитывать также, что, несмотря на высокую устойчивость к окислению, БМ при наличии в растворах комплексообразователей, сильно кислой или щелочной среды и окислителей могут переходить в раствор в виде различных комплексных соединений.

Внешние признаки ВС. При внесении АУ в раствор, содержащий соединение БМ (например, AgNO_3 , HAuCl_4 , K_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 и др.), концентрация его ионов быстро уменьшается; окрашенный раствор при этом светлеет. Уже через небольшой промежуток времени после начала процесса (30–40 мин) на внешней поверхности угольных гранул отчетливо наблюдается (вдоль трещин и вблизи устьев крупных пор) образование кристаллитов металла: происходит сорбция и восстановление ионов БМ на внешней поверхности гранул АУ до металлического состояния [19, 20].

В качестве примера на рис. 1а представлена кинетическая кривая ВС ионов PdCl_4^{2-} из солянокислого раствора на внешней поверхности гранул АУ марки СКН.

При высокой исходной концентрации БМ в растворе на поверхности гранул АУ появляется характерный металлический блеск; вначале образуются тонкие островки металла, а затем формируется достаточно толстая пористая пленка БМ (по внешнему виду напоминающая гальваническое покрытие).

На рис. 2 представлены электронные фотографии палладированной гранулы АУ. На фото (рис. 2а) на поверхности гранулы АУ видны отдельные островки металла и поры в пленке, а на рис. 2б (конечная стадия ВС) показано, что толщина сформированной на поверхности гранулы угля пленки металлического палладия составляет $\sim 1000 \text{ \AA}$ [19]. Характеризуя качество образующихся осадков БМ, следует отметить, что они пористые, относительно плотные и достаточно прочно сцеплены с поверхностью гранул АУ.

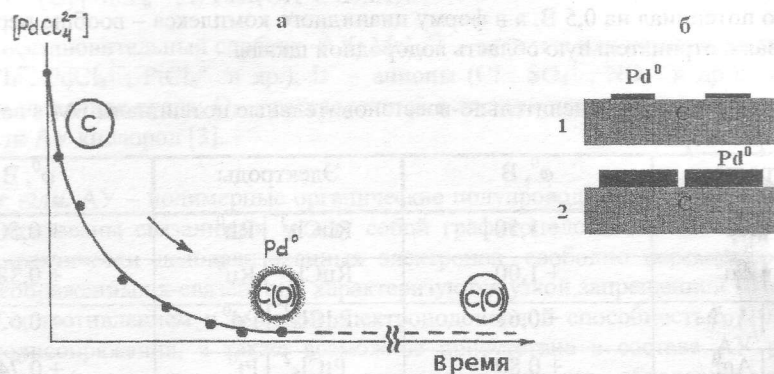


Рис. 1. *а* – Временная зависимость концентрации ионов палладия на внешней поверхности гранул АУ при ВС: $[C]$, $[C | Pd^0]$ и $[C(O)]$ – гранулы исходного, палладированного и окисленного угля). *б* – Схема образования осадка палладия на поверхности гранулы АУ: 1 – появление начальных кристаллитов металла, 2 – распространение металла по поверхности угля и увеличение толщины осадка.

Данные микроскопических исследований отдельных стадий ВС ионов БМ на поверхности гранул АУ, схематически представленные на рис. 1б, показывают, что увеличение количества осажденного металла происходит в основном за счет роста его первоначальных зародышей. Образующийся вначале тонкий (с просветами) слой осадка металла (рис. 1б, схема 1) затем утолщается, а также распространяется вдоль поверхности гранул АУ с сокращением площади просветов и превращением их в конечном счете в достаточно узкие поры (рис. 1б, схема 2), ориентированные в направлении, перпендикулярном поверхности раздела фаз «C | Me⁰».

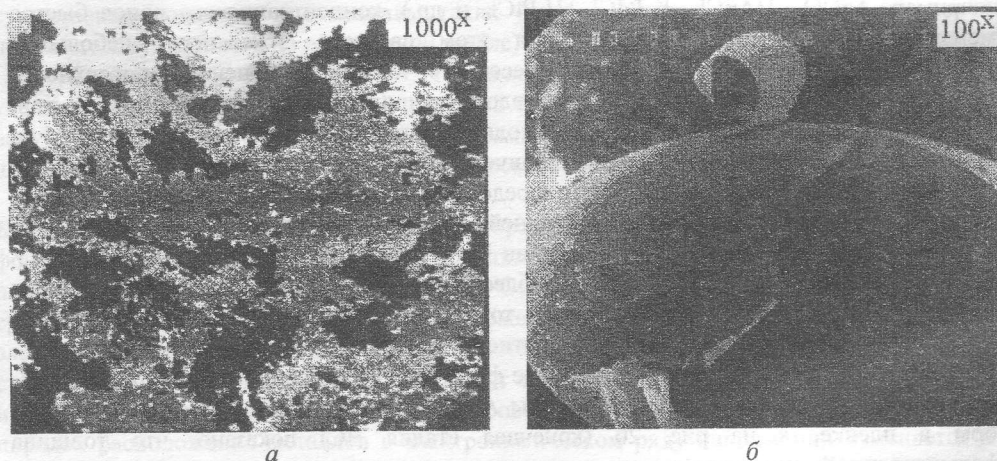


Рис. 2. Электронные фотографии поверхности палладированной гранулы АУ марки СКН при различных увеличениях.

Представленная картина получения металлизированных АУ (рис. 1 и 2) наблюдается лишь в тех случаях, когда в системе отсутствует кислород, либо когда

покрытые металлом угольные гранулы удаляются из раствора электролита. При длительном нахождении металлизированных гранул АУ в растворе, контактирующем с воздухом, или при погружении металлизированных гранул АУ в аэрированный раствор электролита пленка Pd^0 на внешней поверхности АУ утончается, уменьшается также занимаемая ею площадь. Внешняя поверхность гранул освобождается от металла (происходит его растворение), и в конце концов металл исчезает с внешней поверхности гранул АУ полностью (рис. 1); в растворе остаются черные гранулы угля $[C(O)]$. При этом концентрация ионов палладия в растворе не увеличивается. Ионы $PdCl_4^{2-}$ перемещаются (диффундируют) вглубь гранул АУ, где происходит их повторное восстановление и перераспределение по объему гранул [21].

Электрохимическая модель восстановительной сорбции

Далее рассматривается адсорбционная система «АУ – водный солянокислый раствор хлорида палладия – кислород»:



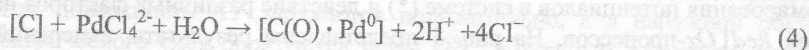
Сопряжение Red | Ox-процессов в системе (*). В ходе ВС анионы $PdCl_4^{2-}$ восстанавливаются на АУ до металлического состояния Pd^0 (основная реакция), тогда как АУ окисляется с образованием поверхностных кислородсодержащих форм $[C(O)]$. В реальных условиях (контакт с атмосферой) параллельно с основной реакцией проходит конкурирующая (побочная) реакция – восстановление адсорбированного на поверхности АУ и растворенного в электролите кислорода. Обе эти катодные реакции



сопряжены балансом электронов с анодной реакцией окисления (коррозии) АУ:



В системе (*) по сути имеет место попарное сопряжение Red | Ox-процессов. Так, для реакций (1) и (3)



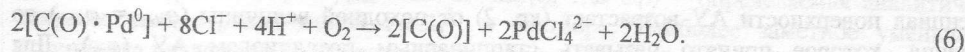
происходит образование палладированной окисленной формы АУ $[C(O) \cdot Pd^0]$, подкисление раствора и повышение концентрации в рабочем растворе свободных ионов Cl^- .

Для реакций (2) и (3)



– это независимое окисление поверхности АУ растворенным в электролите или адсорбированным на АУ кислородом.

В системе (*) оказывается возможным также сопряжение процессов (1) и (2). Действительно, при наличии в кислом (H^+) рабочем растворе комплексообразователя (ионы Cl^-) и окислителя (O_2) происходит растворение металлического палладия (переход его в раствор в форме $PdCl_4^{2-}$) и освобождение наружной поверхности гранул окисленного АУ от металла:



Отметим, что кислород может окислять не только Pd^0 , но возможно дальнейшее (более глубокое) окисление поверхности АУ:



Составные части системы (*). Систему можно разделить на составные части (подсистемы), рассмотрение которых позволяет оценить их роль и вклады в общий процесс ВС. Перечень изученных подсистем представлен в табл. 2.

Таблица 2. Составные части системы (*)

Подсистема		Обозначение
$[\text{Pd}^0]$	$\text{PdCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	А
$[\text{C}]$	$\text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	Б
$[\text{C}]$	$\text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{H}^+, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	В
$[\text{C}(\text{O})]$	$\text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{H}^+, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	Г
$[\text{C}]$	$\text{PdCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	Д
$[\text{C}(\text{O})]$	$\text{PdCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	Е
$[\text{C}(\text{O}) \cdot \text{Pd}^0]$	$\text{Cl}^-, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	Ж
$[\text{C}(\text{O}) \cdot \text{Pd}^0]$	$\text{Cl}^-, \text{H}^+, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	З

Подсистема А определяет потенциал палладия $\varphi_{(\text{PdCl}_4^{2-}|\text{Pd}^0)}$ в растворе по электродной реакции (1) как функцию активности (концентрации) ионов PdCl_4^{2-} в рабочем растворе. Подсистемы Б, В, Г характеризуют поведение активированных и окисленных АУ в обескислороженных и азрированных фоновых растворах (функционирование АУ в качестве “кислородного” электрода). Подсистемы Д, Е, Ж, З определяют возможности и ограничения протекания $\text{Red}|\text{Ox}$ -процессов в системе (*).

Формирование потенциалов в системе (*). Здесь проанализированы процессы формирования потенциалов в системе (*) и действие различных факторов на сопряжение в ней $\text{Red}|\text{Ox}$ -процессов. На рис. 3 представлены результаты измерений во времени формирования потенциалов в системе (*) и в ее составных частях [15, 16].

На рис. 3а представлены данные формирования потенциала поверхности гранул активированного и окисленного АУ СКН в обескислороженном и азрированном фоновых растворах (подсистемы Б, В, Г в табл. 2). При контакте тщательно обезгаженного в вакууме активированного АУ с обескислороженным водным раствором фонового электролита (подсистема Б) на поверхности гранул АУ устанавливается исходный потенциал $\varphi_{\text{исх}}$ (потенциал нулевого заряда $\varphi_{\text{пнз}}$). Для активированного АУ марки СКН в выбранных условиях – это начальная точка на оси ординат ($\varphi_{\text{исх}} \sim -100 \text{ мВ}$). В отсутствие деполяризаторов и без доступа кислорода (воздуха) это значение сохраняется неопределенно долгое время (прямая 1, параллельная оси абсцисс). Этот процесс регламентируется равновесием реакции (3).

Кривые 2 и 3 отвечают формированию потенциалов поверхности гранул активированного (кр. 2) и окисленного (кр. 3) АУ в азрированном фоновом растворе (подсистемы В и Г). С момента “открытия” доступа кислорода (воздуха) в подсистему Б потенциал поверхности АУ возрастает (кр. 2) от исходной величины ($\varphi_{\text{исх}} = \varphi_{\text{пнз}}$) до значения, которое принято называть стационарным потенциалом АУ ($\varphi_{\text{ст}}$). Для

активированного АУ СКН при выбранных условиях эксперимента его значение составляет $\sim +680$ мВ.

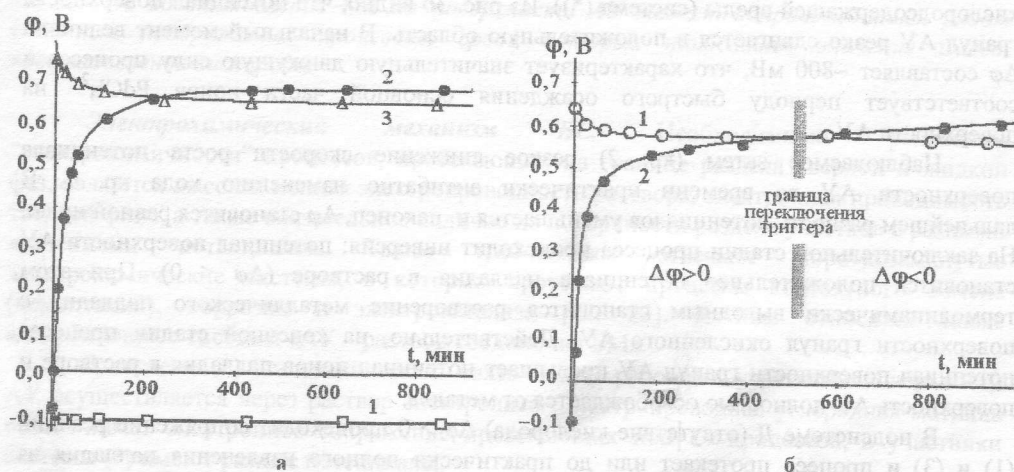
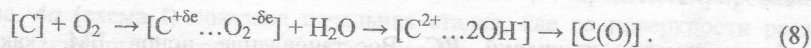


Рис. 3. а – Формирование потенциалов поверхности активного угля СКН в фоновых растворах: 1 – активированный АУ в обескислороженном фоновом растворе; 2 – активированный АУ в азрированной солянокислой среде; 3 – окисленный АУ в азрированном растворе. б – Изменение во времени потенциалов в системе (*) в ходе ВС: 1 – экспериментальные значения рабочих потенциалов ионов палладия в растворе (φ_{Pd}); 2 – потенциал поверхности АУ ($\varphi_{[C]}$).

Подсистема В характеризует взаимодействие активированного АУ с кислородом в фоновом растворе по схеме:



Этот процесс предполагает передачу электрона от АУ на адсорбированную молекулу кислорода. Затем в водной среде происходит формирование двойного электрического слоя; при этом поверхность АУ заряжается положительно, а в наружной обкладке двойного электрического слоя образуются ионы OH^- . Конечным итогом процесса (8) является образование окисленного АУ $[C(O)]$.

Исходный потенциал и изменение во времени потенциала поверхности окисленного АУ (кр. 3) существенно отличаются от соответствующих характеристик подсистемы Б. Здесь вначале происходит достаточно быстрое уменьшение потенциала поверхности угля от исходного ($\varphi_{исх}^{OU} \sim +750$ мВ) до стационарного значения $\varphi_{ст} = +650$ мВ. Необходимо отметить, что стационарные потенциалы активированного и окисленного АУ в одном и том же фоновом растворе имеют близкие величины стационарных потенциалов.

На рис. 3б показано изменение во времени потенциала палладия в растворе при ВС (кр. 1) и формирование потенциала поверхности гранул АУ в системе (*) (кр. 2). В ходе ВС концентрация ионов $PdCl_4^{2-}$ в растворе уменьшается (рис. 1) и, соответственно, потенциал палладия в растворе сдвигается от исходного значения в отрицательную область (рис. 3б, кр. 1). Эта зависимость рассчитывается по временной "анаморфозе" уравнения Нернста: $\varphi(t) = \varphi_{исх} - \frac{RT}{2F} \ln C(t)$, где $C(t)$ – определяемая аналитически текущая концентрация ионов $PdCl_4^{2-}$ в растворе. Наиболее заметное уменьшение потенциала палладия в растворе происходит на начальной стадии ВС, что соответствует быстрому формированию пленки металлического палладия на поверхности АУ.

Кривая 2 характеризует кинетику формирования потенциала поверхности гранул АУ, который они принимают в ходе ВС ионов PdCl_4^{2-} из солянокислой кислородсодержащей среды (система (*)). Из рис. 3б видно, что потенциал поверхности гранул АУ резко сдвигается в положительную область. В начальный момент величина $\Delta\phi$ составляет ~800 мВ, что характеризует значительную движущую силу процесса и соответствует периоду быстрого осаждения основной части ионов PdCl_4^{2-} на поверхности АУ.

Наблюдаемое затем (кр. 2) резкое снижение скорости роста потенциала поверхности АУ во времени практически антибатно изменению хода кр. 1. В дальнейшем разность потенциалов уменьшается и, наконец, $\Delta\phi$ становится равной нулю. На заключительной стадии процесса происходит инверсия: потенциал поверхности АУ становится положительнее потенциала палладия в растворе ($\Delta\phi < 0$). При этом термодинамически выгодным становится растворение металлического палладия с поверхности гранул окисленного АУ. Действительно, на конечной стадии процесса потенциал поверхности гранул АУ превышает потенциал ионов палладия в растворе и поверхность АУ полностью освобождается от металла.

В подсистеме Д (отсутствие кислорода) $\Delta\phi > 0$ происходит сопряжение реакций (1) и (3) и процесс протекает или до практически полного извлечения палладия из раствора, или до исчерпания восстановительной емкости АУ. Завершается процесс получением гранул палладированного АУ. В подсистеме Е – если в качестве сорбента в системе (*) использовать окисленный АУ $[\text{C}(\text{O})]$ или АУ с уже сформированным на его поверхности стационарным потенциалом – восстановление ионов палладия не происходит ($\Delta\phi < 0$). В этом случае возможна адсорбция ионов PdCl_4^{2-} без их восстановления до металла на поверхности АУ. Подсистема Ж: растворение металлического палладия в фоновом бескислородном растворе не происходит из-за отсутствия в системе окислителя, тогда как в подсистеме 3 происходит растворение Pd^0 с поверхности гранул АУ вследствие сопряжения реакций (1) и (2).

Термодинамический критерий ВС. Восстановление ионов БМ (как и других окислителей) на АУ термодинамически возможно, если их потенциалы расположены положительнее потенциала поверхности АУ:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{БМ}} - \phi_{[\text{C}]} > 0. \quad (9)$$

Поэтому величины стандартных потенциалов участников процесса ВС дают лишь общее представление о возможности и направлении протекания $\text{Red}|\text{Ox}$ -процессов в таких системах. В реальных условиях, как видно из табл.1, потенциалы металлов могут заметно отличаться от стандартных величин. Поэтому о возможности протекания процесса ВС БМ на АУ следует судить не по стандартным, а по равновесным (или рабочим) потенциалам участников процесса.

Сравнение потенциалов АУ (рис. 3а) и БМ (табл. 1) показывает, что на АУ могут восстанавливаться ионы тех металлов, потенциалы которых расположены положительнее потенциала поверхности АУ. Так, катионы серебра, анионные хлоридные комплексы золота и платины восстанавливаются даже на поверхности окисленных АУ. Для некоторых ионов БМ, таких как хлоридные анионные комплексы рутения и родия, несмотря на высокие положительные значения стандартных потенциалов (0,38 и 0,50 В), восстановление их ионов на поверхности АУ не происходит из-за высокого перенапряжения электрокристаллизации. Для цианидных комплексов золота и серебра (потенциалы которых лежат в отрицательной области) восстановление их ионов до металла не происходит даже на сильно активированных АУ.

Таким образом, термодинамический критерий (9) является необходимым, но недостаточным условием действительного протекания процесса ВС. Следует учитывать также, что восстановление БМ на поверхности АУ может сопровождаться рядом побочных необратимых процессов, среди которых наибольшее значение имеет восстановление кислорода.

Электрохимический механизм ВС. Необходимыми условиями "электрохимичности" процессов, протекающих на границе раздела твердой и жидкой фаз, являются высокая ионная электропроводность раствора, электронная проводимость твердой фазы, а также обязательное наличие на поверхности раздела участков с разными значениями потенциалов. Таким требованиям отвечают короткозамкнутые электрохимические системы, в которых протекают процессы контактного обмена (цементации), коррозии и электрокатализа [22, 23]. К ним относятся также адсорбционные системы «АУ – раствор соединения БМ».

В системе (*) "гальваническая" связь между рабочими участками поверхности АУ осуществляется через раствор электролита. Электропроводная углеродная матрица обеспечивает электронное сопряжение протекающих $Red|Ox$ -процессов, а участники системы (*) имеют разные потенциалы.

Признаком электрохимической природы процессов в системе (*) является образование толстых слоев металла на поверхности АУ, в которых сохраняется остаточная пористость. При этом принципиально невозможно сплошное заполнение поверхности АУ металлом; должны обязательно оставаться свободные участки (поры) в пленке металла (рис. 1, 2), что связано с сопряженным процессом окисления АУ. Так, на начальной стадии процесса ВС реакция восстановления ионов $PdCl_4^{2-}$ проходит в приповерхностной зоне гранул АУ (рис. 1), а реакция окисления АУ – в глубинных частях гранул.

Электрохимическая природа процессов в системе (*) продемонстрирована на рис. 4. На рис. 4а (схема I) показана начальная стадия, где на поверхности раздела "[С] | раствор электролита" происходит восстановление ионов $PdCl_4^{2-}$ (1) (осаждение металлического палладия на внешней поверхности электропроводного АУ) и растворенного в электролите кислорода (2), а также окисление поверхности АУ (3). Эти реакции оказываются пространственно разделенными. Источником электронов для обоих восстановительных процессов является активированный АУ [С]. На схеме II показана заключительная стадия процесса, когда величина $\Delta\phi < 0$. В этом случае происходит "отключение" реакции (3) и окисление металлического палладия осуществляется растворенным в электролите кислородом (6) как непосредственно с поверхности пленки металла, так и "отбором" электронов через углеродную матрицу. Параллельно может проходить реакция доокисления поверхности АУ кислородом (6). Потребителем электронов в этих окислительных процессах является кислород.

На рис. 4б показана своеобразная реализация процесса ВС в системе (*). На дно чашки Петри насыпается небольшое количество гранул АУ, к ним прижимается золотая пластина, после чего чашка заполняется палладийсодержащим рабочим раствором. В ходе процесса гранулы АУ (как обычно) покрываются пенкой металлического палладия; кроме того, на внутренней и наружной поверхностях золотой пластины в местах ее контакта с гранулами АУ образуется (отчетливо заметные на фоне золота), серебристые островковые осадки палладия. В данном случае электроны от АУ переходят через золото на наружную плоскость пластины, и процесс восстановления ионов $PdCl_4^{2-}$ осуществляется уже на ней.

Независимым подтверждением электрохимической природы процесса ВС на АУ является реализация его в гальванической ячейке с разделенными электродными

пространствами (рис. 4а) [24]. Электронное сопряжение осуществляется через внешнюю цепь, а ионное — через полупроницаемую мембрану. В правом полуэлементе, содержащем рабочий раствор, на инертном металлическом электроде (Au, Pt, Pd) происходит осаждение палладия. В левом полуэлементе, куда засыпан слой активированного АУ, залитый фоновым раствором, происходит окисление АУ. Через спиральный платиновый токоотвод и измерительный прибор во внешней цепи протекает электрический ток. Таким образом, система (*) работает как гальванический элемент, в котором восстановление ионов палладия и окисление поверхности АУ происходит в разных полуэлементах.

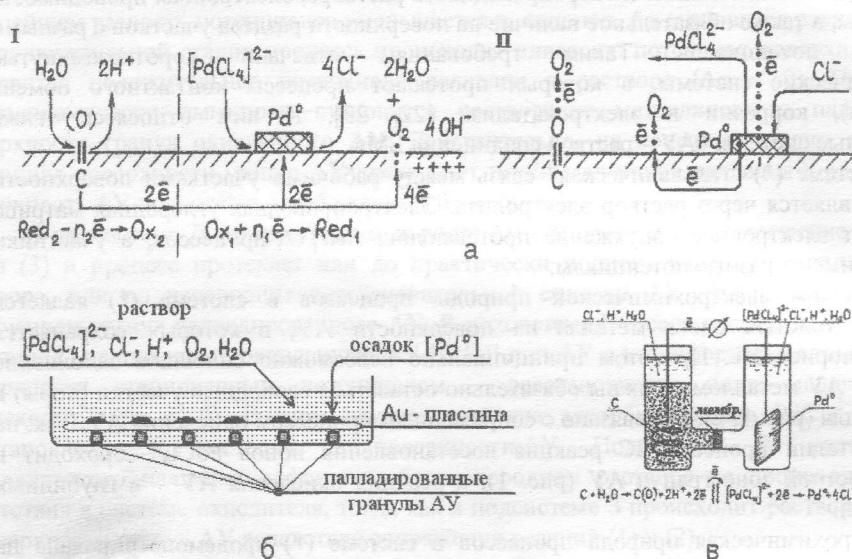


Рис. 4. Электрохимический механизм восстановительной сорбции: а (I, II) — схемы пространственного разделения $Red|Ox$ -процессов; б — опосредованное восстановление ионов палладия активным углем через золотую пластины; в — ячейка с разделенными электродными пространствами.

Математическая модель восстановительной сорбции

Предпосылки. В системах с ВС $Red|Ox$ -процессы протекают на разных участках поверхности электропроводного АУ, что позволяет отнести их к группе электрохимических процессов в короткозамкнутых системах, таких как контактный обмен, цементация и коррозия [22]. Поэтому системы с ВС можно описывать, опираясь на соответствующие модельные и методические представления [25]. В короткозамкнутых системах поверхность раздела фаз неравнодоступна и химически неоднородна; процессы в них протекают самопроизвольно в связи с различным положением окислителя и восстановителя в электрохимическом ряду напряжений.

В таких системах происходит формирование катодных и анодных участков; $Red|Ox$ -реакции оказываются пространственно разделенными, а доли поверхности, на которых они протекают, изменяются; процессы неравновесны и сопровождаются побочными и необратимыми реакциями. Поэтому построить теорию процессов в короткозамкнутых электрохимических системах, к которым относятся и системы «АУ-раствор соединения БМ», в рамках классической (равновесной) термодинамики невозможно.

В работе [25] установлены границы применимости критерия эволюции И. Пригожина [9] к неоднородным электрохимическим системам, сформулированы

необходимые условия стационарности процессов и поставлена задача определения параметров устойчивости состояний в системах с ВС. Полученная замкнутая система уравнений позволяет определять зависимости плотностей токов (i) катодных и анодных реакций от соответствующих поляризаций (φ), устанавливать балансы токов ($\sum iS = 0$) сопряженных $Red|Ox$ -реакций и площадей (S) катодных и анодных реакционных участков, на которых они происходят, а также сформулировать условия устойчивости стационарных состояний.

Уравнения модели. Электрохимическая модель системы «АУ– водный солянокислый раствор хлорида палладия – кислород» [26]:

$$i_1 = i_1^0 \cdot \frac{n_1 F}{RT} \cdot (\varphi_1^0 - \varphi); \quad (10)$$

$$i_2 = \frac{n_2 F D_2 c_2}{\delta}; \quad (11)$$

$$i_3 = i_3^0 \cdot \frac{n_3 F}{RT} \cdot (\varphi - \varphi_3^0); \quad (12)$$

$$S_k + S_a = S_0; \quad (13)$$

$$i_1 S_k + i_2 S_0 + i_3 S_a = 0; \quad (14)$$

$$\partial P / \partial \varphi = 0; \quad \partial P / \partial S_a = 0; \quad (15)$$

$$P = \frac{1}{T} \cdot [i_1 S_k (\varphi_1^0 - \varphi) + i_2 S_0 (\varphi_2 - \varphi) + i_3 S_a (\varphi_3^0)] \quad (16)$$

Здесь: i – плотности токов сопряженных реакций; φ – потенциалы поляризации; n – количества электронов в $Red|Ox$ -реакциях; F , R – число Фарадея и универсальная газовая постоянная; D – коэффициенты диффузии ионов $PdCl_4^{2-}$ и O_2 в растворе; c – концентрации участников реакции; δ – толщины диффузионных слоев; P – производство энтропии; T – абсолютная температура; S – рабочие площади поверхности АУ.

Уравнение (10) описывает кинетику восстановления ионов БМ на поверхности АУ; скорость процесса определяется концентрационной поляризацией. В этом случае плотность тока i_1 реакции (1) зависит от рабочего потенциала поверхности АУ (φ) по линейному закону (i_1^0 и φ_1^0 – стандартная плотность тока обмена и исходный потенциал БМ в растворе).

Уравнение (11) характеризует процесс восстановления кислорода (2). Реакция (2) протекает на всей поверхности гранул АУ S_0 , причем принимается, что ее скорость одинакова как на части поверхности гранулы АУ, занятой металлической пленкой S_k , так и на угольной поверхности S_a , свободной от металлического покрытия. Поскольку концентрация растворенного в электролите кислорода мала, то его восстановление протекает на предельном токе.

Уравнение (12) описывает коррозию (окисление) АУ в системе (*). Предполагается, что реакции (3) характеризуется некоторой величиной эффективного

тока обмена i_3^0 и соответствующим значением исходного потенциала поверхности АУ φ_3^0 . Плотность тока анодной реакции i_3 представляет собой усредненную величину, определяемую общей площадью поверхности АУ.

Уравнения поляризационных кривых (10) – (12) линейны (линейные зависимости плотностей тока от рабочих потенциалов). Это позволяет количественно описывать процессы ВС при не очень больших поляризациях.

Уравнение (13) отражает баланс рабочих площадей, на которых протекает процесс ВС. Величина S_0 рассматривается как полная площадь поверхности угольной гранулы (пленка палладия + “свободная” поверхность АУ). В ходе ВС «рабочие» площади на поверхности АУ перераспределяются так, что увеличивается доля, занятая металлом (S_k), и уменьшается доля (S_d) свободных участков (просветов) поверхности АУ; общая поверхность (S_0) остается практически постоянной.

Уравнение (14) определяет равенство катодных и анодных токов, записанное применительно к системе (*).

Наконец, полная система уравнений должна включать необходимые условия устойчивости стационарных состояний (связь термодинамических потоков и сил) в неоднородной электрохимической системе (*), определяемые критерием эволюции И. Пригожина – это одно из двух уравнений (15), где P – производство энтропии (16) в системе (*) (предполагается, что рассматриваемая система изотермична).

Таким образом, совокупность уравнений (10) – (15) составляет замкнутую систему, которая позволяет рассчитывать параметры процесса ВС в устойчивых состояниях и скорости всех реакций при выбранных условиях их протекания. Численное решение проводилось применительно к системе с ВС палладия на внешней сфере гранул АУ СКН.

Устойчивые состояния системы (*). Исследованы устойчивые состояния, к которым с течением времени стремится система (*) при различных внешних условиях (состав раствора, характеристики АУ, природа сорбируемого БМ) [27]. В качестве примера на рис. 5 показаны рассчитанные зависимости стационарных параметров процесса ВС ионов PdCl_4^{2-} на поверхности АУ от концентрации кислорода в системе ($-\lg [\text{O}_2]$).

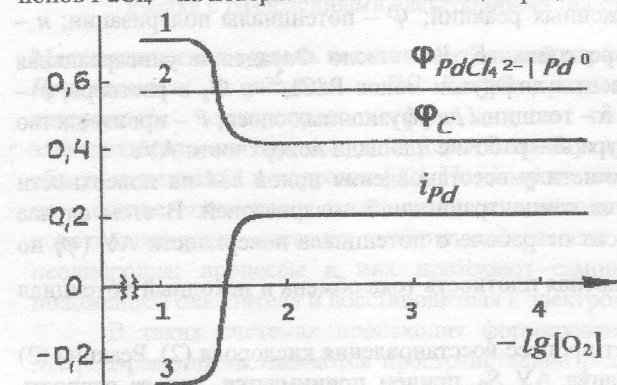


Рис. 5. Зависимости стационарных параметров процесса ВС палладия на АУ от концентрации кислорода в системе (на оси ординат – условные единицы, отображающие величины потенциалов и токов): $\varphi_{(\text{PdCl}_4^{2-}|\text{Pd}^0)}$ – потенциал ионов палладия в растворе; φ_c – потенциал поверхности гранул АУ в растворе электролита; i_{Pd} – плотность тока “разряда – ионизации” палладия.

При очень малых концентрациях кислорода (практически при отсутствии его в системе) потенциал палладия в растворе расположен положительнее потенциала

поверхности АУ (зависимости 1 и 2). При этом ток палладия (i_{Pd}) положителен (зависимость 3) – происходит восстановление ионов $PdCl_4^{2-}$ (осаждение металлической пленки на поверхности АУ). При увеличении концентрации кислорода в растворе (“открытие” доступа воздуха в систему) потенциал поверхности АУ приближается к потенциалу палладия и при некотором значении $[O_2]$ становится положительнее последнего (пересечение зависимостей 1 и 2). Тогда плотность тока реакции (1) становится отрицательной ($i_{Pd} < 0$), что означает переход к процессу растворения (окисления) осевшего металла (зависимость 3).

Полученные результаты соответствуют поведению подсистем Д, Е, Ж и З (табл. 2), которые характеризуют восстановление ионов палладия и формирование поверхностного слоя металла. Расчетные данные определяют действие различных факторов, в первую очередь кислорода, на устойчивость процесса ВС.

Таким образом, в системе (*) оказываются возможными и реализуются два типа устойчивых состояний: в одном из них ионы палладия восстанавливаются параллельно с кислородом на поверхности АУ, в другом – осевший палладий окисляется, отдавая электроны кислороду. На рис. 5 – это точка, в которой стационарный потенциал поверхности АУ становится равным потенциалу ионов палладия в растворе.

Кинетика Red|Ox-процессов в системе (*). При решении кинетической задачи необходимо учитывать, что в ходе процесса убыль концентрации ионов БМ определяется скоростью реакции и изменением параметров системы (*) – рабочих (текущих) потенциалов металла и поверхности гранул АУ в растворе как при осаждении ионов, так и при растворении осажденного металла, а также изменением доли поверхности, на которой происходят процессы восстановления и окисления палладия [26]. При этом интегральное уравнение (закон Фарадея), описывающее текущие значения концентрации ионов БМ в растворе, должно учитывать эволюцию параметров системы (*):

$$C_i(t) = C_i(0) - \frac{1}{nFV} \int_0^t [i_i[C_i(t')] S_k[C_i(t')]] dt', \quad (17)$$

где $C_i(0)$ и $C_i(t)$ – исходная и текущая концентрации ионов металла в растворе; S_k и i_i – текущие значения площади гранул АУ, на которой происходит восстановление ионов или окисление металла, и плотности тока этого процесса; V – объем раствора.

На рис. 6 представлены расчетные значения изменения во времени параметров Red|Ox-процессов, протекающих на внешней сфере гранул АУ. Кривые 1 и 2 показывают, что с уменьшением концентрации ионов $PdCl_4^{2-}$ в растворе (кр. 1; сравнить с рис. 1) также убывает и значение плотности тока реакции (1) (кр. 2). При этом смещается в отрицательную область потенциал палладия в растворе (кр. 3), тогда как потенциал поверхности металлизированных гранул АУ (кр. 4) сдвигается в положительную область (уменьшается поляризация системы). Затем происходит сближение потенциалов и в некоторый момент времени они сравниваются. После этого потенциал поверхности гранул АУ становится положительнее потенциала палладия в растворе; это соответствует началу растворения осадка металла.

На рис. 6 представлены также результаты расчета изменения в ходе ВС степени заполнения ($X = S_k/S_0$) поверхности гранул АУ металлическим палладием (кр. 5). В начальной стадии процесса на поверхности АУ осаждается металл и площадь этих участков возрастает. Затем эта характеристика достигает максимального значения и процесс восстановления ионов прекращается; во времени это соответствует точке инверсии потенциалов участников процесса (кр. 3 и 4). Затем начинается растворение металлического палладия с внешней поверхности гранул АУ: на рис. 6 – это пересечение

зависимостей 3 и 4. Процесс идет до полного освобождения поверхности гранул АУ от металла (кр. 5).

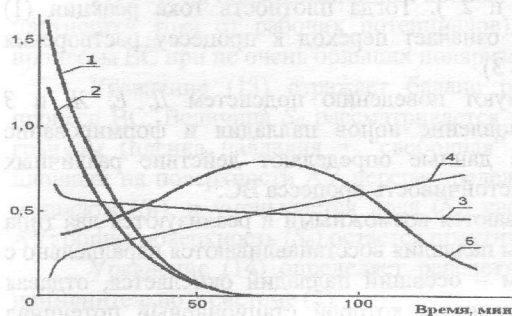


Рис. 6. Изменение во времени параметров процесса ВС на внешней сфере гранул АУ в системе (*) (на оси ординат — условные единицы): 1, 2 — кривые, описывающие кинетику ВС (1 — концентрация ионов палладия в растворе, 2 — плотность тока восстановления палладия); 3, 4 — формирование потенциалов в системе (*) (3 — потенциал ионов палладия в растворе, 4 — потенциал поверхности гранул АУ); 5 — изменение степени заполнения поверхности АУ металлом в ходе $Red|Ox$ -процессов.

Диссипативные процессы в системе (*). С позиций неравновесной термодинамики картина процесса ВС в системе (*) может быть описана следующим образом. На начальном этапе процесса площадь занятых металлом участков поверхности АУ возрастает: система стремится уменьшить диссипацию энергии, связанную с восстановлением ионов, путем уменьшения поляризации при сохранении максимально возможного значения тока разряда палладия. Это означает, что осаждение палладия энергетически выгоднее, чем конкурирующий процесс восстановления кислорода, протекающий на предельном токе с большой диссипацией энергии [8, 9].

По мере уменьшения тока реакции (1), связанного с убыванием концентрации $PdCl_4^{2-}$ в растворе и снижением разности потенциалов (рис. 6, кр. 1, 2), указанный энергетический выигрыш уменьшается и при некотором значении C_1 более выгодным становится восстановление кислорода. Начиная с этого момента, система (*) уменьшает вклад процесса восстановления ионов $PdCl_4^{2-}$ в производство энтропии. Поэтому площадь участков, на которых протекает реакция (1), уменьшается и на завершающем этапе процесса степень заполнения поверхности АУ металлом (кр. 5) стремится к нулю.

Возможности модели. Математическое моделирование процессов ВС на АУ, выполненное с использованием аппарата термодинамики необратимых процессов, дает:

- термодинамический критерий возможности протекания ВС (уравнение 9);
- аналитические зависимости скоростей всех рабочих характеристик системы (*);
- условия восстановления ионов БМ на внешней поверхности гранул АУ, либо их растворение ($Red|Ox$ -процессы);
- условия реализации в системах с ВС различных устойчивых состояний и значение их параметров (электрохимический триггер);
- требования, предъявляемые к рабочим характеристикам восстановительных сорбентов — АУ (структурно-сорбционные и электрохимические характеристики);
- оценку глубины извлечения БМ из растворов (гидрометаллургия и охрана окружающей среды).

Особая роль кислорода в процессах восстановительной сорбции

В рассматриваемых сорбционных системах (*) кислород проявляет себя различным образом в зависимости от выполняемой функции.

Кислород в составе АУ. Активированный АУ, содержащий в своем составе небольшие количества связанного кислорода (2 – 6 % ат.) фуранового и пиренового типов, а также поверхностных карбонильных групп, обладает более высокими электронодонорными свойствами, чем угли вовсе не содержащие кислорода. В сильно окисленных углях, которые имеют периферические протоногенные (кислотные) функциональные группировки (фенольные, карбоксильные, лактонные), восстановительные свойства в значительной степени подавлены [2, 11, 12].

Это проявляется в различной собственной электропроводности углей и в различии их электродных потенциалов. Так, атомы кислорода в составе углеродной матрицы являются “ловушками” электронов, уменьшающими ее проводимость; потенциалы активированных и окисленных АУ различаются более чем на 700 мВ (рис. 3а).

Отметим, что при окислении АУ изменяется их ионообменная функция: если активированный АУ работает в растворе как электрохимический анионообменник, то окисленный (кислотный) АУ становится катионообменником. К тому же, на кислотных АУ, в отличие от активированных, имеет место преимущественно не электрохимическое, а химическое восстановление ионов некоторых металлов (золота, серебра, патины) до металлического состояния [28].

Кислород в растворе. АУ обладает чрезвычайно высоким сродством к кислороду. При наличии кислорода в рабочем электролите системы (*) или кислорода, адсорбированного на поверхности АУ формируется “кислородный” электрод.

Электрохимические измерения свидетельствуют об особой роли в системах (*) “кислородной” реакции. Согласно критерию $\Delta\varphi > 0$ ионы металлов, занимающие в табл. 1 положение выше уровня $\varphi_{ст}$ поверхности АУ, могут восстанавливаться на АУ как в период формирования стационарного потенциала АУ, так и после его установления.

Ионы, потенциалы которых лежат ниже $\varphi_{ст}$ АУ, могут восстанавливаться, только когда идет процесс формирования стационарного потенциала (PdCl_4^{2-} , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_4^+$, Cu^{2+} , Hg^{2+} , HgCl_4^{2-}). Так, потенциал восстановления ионов PdCl_4^{2-} лежит несколько ниже стационарного потенциала АУ. Поэтому в период формирования $\varphi_{ст}$ АУ происходит восстановление ионов. Однако, когда $\varphi_{ст}$ АУ уже установился, анионы сорбируются на поверхности АУ без восстановления до металла.

Наличие положительного заряда на поверхности АУ способствует притяжению противоположно заряженных ионов PdCl_4^{2-} к поверхности АУ на стадии, предшествующей процессу ВС. Это проявляется в большей начальной скорости восстановления ионов PdCl_4^{2-} на АУ в азированной среде, чем в бескислородной.

Отношение кислорода к металлическому палладию. Здесь необходимо вспомнить внешнюю картину ВС в системе (*), поведение подсистем Ж и З (табл. 2) и еще раз вернуться к рассмотрению электрохимического механизма ВС (рис. 4). Действительно, когда восстановительная способность АУ исчерпана (реакция 3 “отключена”), то кислород в растворе (при наличии ионов Cl^-) начинает окислять Pd^0 .

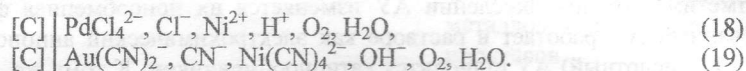
Кислородная реакция – регулятор устойчивых состояний системы (*). Электрохимические измерения (рис. 3б) и численные расчеты по математической модели показывают, что в системе (*) возможность протекания ВС, кинетику формирования и величину потенциала поверхности АУ определяет “кислородная”

реакция, которая является регулятором устойчивых состояний. Поэтому, система (*) функционирует как своеобразный "адсорбционно-электрохимический триггер" [29], т.е. имеется возможность реализации двух типов устойчивых состояний: в одном из них при адсорбции происходит восстановление ионов БМ на развитой поверхности АУ (4), а в другом – растворение уже осажденной металлической фазы (6). Граница переключения триггера показано на рис. 3а, 5, 6.

Прикладные аспекты восстановительной сорбции

На основе теоретической модели и принципов управления процессами ВС были разработаны способы извлечения БМ из растворов, а также получения нанесенных на АУ катализаторов.

Глубокое и селективное извлечение БМ из минерализованных растворов. В основу разработки методов извлечения БМ из растворов положено выявление особенностей взаимодействия ионов металлов и сопутствующих им ионов-примесей с АУ на примере модельных систем:



Поглощение палладия на АУ в системе (18) сопровождается восстановлением его до Pd^0 ; катионы Ni^{2+} , как электроотрицательного металла, на АУ восстанавливаться не могут [30]. Возможность восстановления ионов $Au(CN)_2^-$ на АУ отвергает термодинамический критерий (9); тем более не может восстанавливаться углем комплексный цианид никеля, потенциал которого лежит отрицательнее -1 В [31].

На рис. 7 представлены зависимости количеств поглощенного палладия на АУ СКН (кр. 1) и никеля (кр. 2) от концентрации ионов этих металлов в растворе. Кр. 3 соответствует сорбции палладия, когда в раствор добавлено 20 г/л $NiCl_2$. Сопоставление кривых показывает, что в индивидуальных растворах предельная сорбция палладия превышает 160 мг/г, тогда как для никеля эта величина не превышает 10 мг/г. Присутствие в системе избытка никеля лишь незначительно снижает сорбцию АУ по палладию.

При изучении адсорбции цианидов золота и никеля из щелочных сред было установлено, что количество поглощенного на АУ СКС золота намного превышает сорбцию сопутствующего никеля. Было показано, что при извлечении золота и серебра из цианидных растворов гидрометаллургического "передела" происходит практически нацело и почти со 100%-ной селективностью [31].

На основании комплекса проведенных исследований систем (18) и (19) (калориметрия, РФЭС и др.) было сделано заключение, что значительно большая величина сорбции палладия на АУ (по сравнению с никелем) обусловлена различным типом взаимодействия: ионы $PdCl_4^{2-}$ сорбируются матрицей АУ с образованием поверхностных комплексов (частичный перенос заряда с АУ на адсорбированный ион) и электрохимически восстанавливаются на АУ с формированием фазы металлического палладия. Для ионов никеля характерна лишь слабая обратимая адсорбция.

Взаимодействие ауоцианида с углеродной матрицей (19) представляет собой поверхностную химическую реакцию. Данные РФЭС показывают, что перенос электронной плотности с поверхности АУ на сорбированный анион ауоцианида столь значительный (формальная степень окисления золота $\sim +0,3$), что создаются условия для кластерообразования, т.е. объединения 6 – 13 атомов в поверхностный кластер с многоцентровой связью "металл-металл" ($Au_6, Au_8 \dots Au_{13}$). В общем виде состав

кластера может быть представлен как $[C \cdot Au_n(CN)_3]$, где С – углеродная поверхность, выступает как стабилизирующий лиганд – электронодонор.

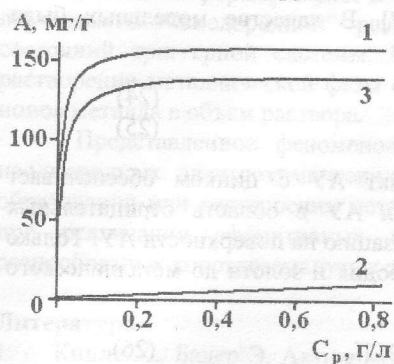


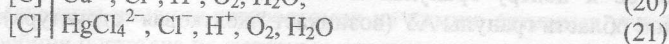
Рис. 7. Зависимости сорбционной емкости угля СКН от концентрации ионов палладия (1) и никеля (2), а также палладия на фоне 20 г/л никеля (3) из солянокислых растворов.

Селективность сорбции БМ на АУ связана с особенностями взаимодействия в таких системах [32]. Так, палладий в хлоридном растворе находится в форме аниона, тогда как никель – в катионной форме. Поэтому при контакте АУ с раствором, содержащим ионы $PdCl_4^{2-}$ и Ni^{2+} , при обычном ионном обмене сорбция палладия будет предпочтительнее даже на фоне большого избытка никеля.

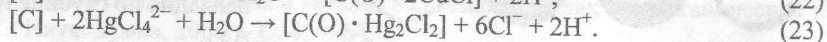
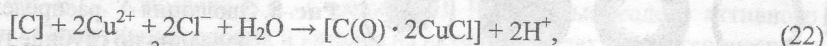
Кроме того, известно, что в случае взаимодействия рассматриваемых ионов с ароматической системой АУ комплексы палладия более стабильны, чем комплексы никеля. Это является второй причиной селективности поглощения палладия на фоне высоких концентраций никеля. Наконец, рабочий потенциал восстановления ионов палладия лежит ниже значения стационарного потенциала АУ. Поэтому сорбция ионов палладия сопровождается восстановлением их до металла; никель же в данных условиях электрохимически восстанавливаться не будет. Это является третьим (основным) фактором, обуславливающим селективность сорбции палладия в системе (18).

Следует отметить, что при сорбции палладия из хлоридных растворов, как и золота из цианидных, в основе селективности лежат одинаковые по своей природе процессы образования поверхностных комплексов с переносом заряда и последующим восстановлением до металла в случае палладия или частичным восстановлением с формированием кластероподобных состояний в случае золота.

Частичное восстановление ионов характерно также для ВС на АУ меди и ртути [33 - 35] в растворах с высоким содержанием хлорид-ионов. Например, в системе:

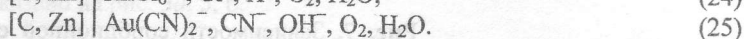
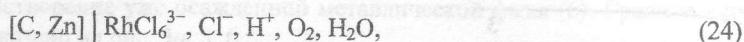


происходит образование плохорастворимых осадков $CuCl$ и Hg_2Cl_2 по уравнениям:

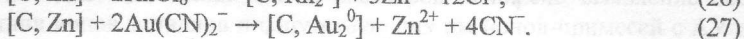
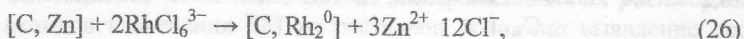


Раздельное выделение металлов из растворов. Как уже упоминалось, некоторые ионы БМ (хлоридные комплексы родия и рутения) не восстанавливаются на поверхности АУ, если стационарный потенциал уже установился: потенциалы восстановления этих ионов расположены отрицательнее $\phi_{ст}$. Их восстановление разрешено критерием (9) только на начальной стадии формирования потенциала АУ. Однако, из-за высокого перенапряжения кристаллизации этих металлов их восстановление не реализуется даже на начальной стадии процесса ВС. Цианидные комплексы золота и серебра не восстанавливаются на АУ до металлической фазы.

Для того, чтобы реализовать процесс указанных ионов металлов ВС был использован метод т.н. “внутреннего электролиза”, т.е. “навязывание” поверхности АУ потенциала электроотрицательного металла [36, 37]. В качестве модельных были выбраны следующие системы:



В рассматриваемых системах прямой контакт АУ с цинком обеспечивает смещение рабочего потенциала поверхности гранул АУ в область отрицательных значений. Это позволяет реализовать высокую поляризацию на поверхности АУ. Только таким образом удастся восстанавливать комплексы родия и золота до металлического состояния:



Метод “внутреннего электролиза” позволяет отделять БМ металлы от неблагородных, разделять смеси различных БМ, а также получать металлизированные АУ.

Формирование пространственных структур. В разделе 1 отмечалось, что в ходе ВС ионы палладия перемещаются вглубь гранул АУ, где происходит их повторное восстановление [21]. Дело в том, что градиент потенциала по глубине гранул АУ продолжительное время сохраняется и процесс катодного осаждения металла переносится уже на внутреннюю поверхность сорбента. Ионы металла получают возможность диффундировать внутрь пористой матрицы, а не разряжаться на ее поверхности. В результате такого процесса основная часть сорбированного палладия будет находиться уже в порах АУ. Весь дальнейший процесс перераспределения палладия внутри гранул АУ сводится к ряду последовательных стадий “ионизация – разряд – ионизация...” [38]. По сути, внутри гранул АУ реализуется серия триггерных состояний системы (*) [29].

Характер полученных распределений пространственных структур металла по объему гранул АУ (рис. 8) показывает, что сначала идет распространение фронта сорбционно-восстановительной “волны” металла от наружной пленки (“корочковая” структура) к центральной части гранулы АУ. Затем наступает насыщение АУ металлом при практически равномерном его распределении по всему объему сферической гранулы. Потом происходит уменьшение концентрации металла у периферии и нарастание ее к центру гранулы. В конце концов весь металл концентрируется в центральной области гранулы АУ (возникает “желтковая” структура).

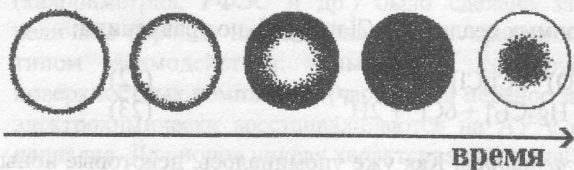


Рис. 8. Эволюция распределения палладия по глубине гранул АУ.

Отметим, что представленная на рис. 8 эволюция процесса перераспределения палладия внутри гранул АУ в ходе ВС является, по существу, продолжением рис. 1. Регулируя условия ведения ВС и время контакта угля с раствором, можно реализовать требуемое распределение металла по глубине гранул АУ от “корочковых” структур до структур “желткового” типа).

Закключение

Кинетика формирования и величина потенциала поверхности АУ в системе (*) определяется "кислородной" реакцией, которая является регулятором устойчивых состояний триггерной системы. Ее отличительная особенность состоит в том, что растворение металлической фазы с поверхности АУ не сопровождается возвращением ионов металла в объем раствора.

Представленное феноменологическое описание релаксационных процессов в неоднородных электрохимических системах является основой определения условий образования или растворения металлической фазы, а также может быть использовано при реализации эффективных методов управления бестоковыми процессами в разнообразных короткозамкнутых электрохимических системах.

Литература

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
3. Reductive sorption methods for noble metals extraction from solutions. Yu.A. Tarasenko, A.A. Bagreev, G.V. Reznik, V.V. Strelko / Intern. symp. (conference) "Hydrometallurgy'94". – Cambrige. – 1994. – P. 517–526.
4. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd|C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода. Ю.А. Тарасенко, Н.А. Болдырева, И.П. Герасимюк, В.К. Яцимирский / Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 51–55.
5. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. Электрохимический механизм восстановительной сорбции // Тез. докл. всесоюзн. конф. по электрохимии. Ч. III. – Черновцы, – 1988. – С. 148–149.
6. Role of chemisorbed oxygen in fixation of palladium at an activated carbon Yu.A. Tarasenko, S.A. Kopyl, A.A. Lysenko, I. Tomizuka / Electrochem. (Japan). – 2002. – V. 70, N. 5. – P. 316–322.
7. The role ion exchange and sorptive-reduction for interaction of active carbons with noble metals. S. Koryl, V. Lapko, Yu. Tarasenko, I. Tomizuka / J. Ion Exchange. (Japan). – 2003. – V. 14. – P. 157–160.
8. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
9. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
10. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties. – N.-Y. Wiley – Intersci. pub.: 1988. – 534 p.
11. Стрелко В.В. Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей // В кн.: Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 5–44.
12. Куць В.С., Клименко В.Е., Стрелко В.В. Кластерные модели активного угля // В кн.: Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 45–64.
13. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
14. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1979. – 260 с.
15. Импедансная спектроскопия угольно-кислородной системы. С.А. Копыл, Н.Е. Евтушенко, В.С. Куць, Ю.А. Тарасенко / Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 3. – С. 47–51.
16. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Кинетическая потенциометрия кислородсодержащих активных углей // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 49–53.

17. Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. – К.: Виц. школа, 1983. – 240 с.
18. Макрокинетика процессов в пористых средах. Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков / М.: Наука, 1971. – 363 с.
19. Кинетика взаимодействия ионов палладия с угольным сорбентом. В.С. Кублановский, Ю.А. Тарасенко, М.О. Данилов, С.П. Антонов / Укр. хим. журнал. – 1985. – Т. 51, N. 9. – С. 948 – 950.
20. Особенности поглощения палладия из растворов активными углями. Ю.А. Тарасенко, А.А. Багреев, В.В. Дударенко и др. / Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, N. 3. – С. 233 – 238.
21. Распределение палладия в гранулах активных углей при восстановительной сорбции. Ю.А. Тарасенко, А.А. Багреев, С.А. Горбань, Г.В. Резник / Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, N. 12. – С. 1269 – 1272.
22. Антропов Л.И. Донченко М.И. Контактный обмен (цементация) металлов. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ. – 1973. – Т. 2. – С. 113 – 170.
23. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
24. Окисно-відновні процеси за участю активного вугілля в комірці з розділеними просторами. І.М. Духно, А.О. Лисенко, В.Е. Гоба, Ю.О. Тарасенко / Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 64 – 70.
25. Резник Г.В., Тарасенко Ю.А. Необходимое условие стационарности процессов в неоднородной электрохимической системе // Укр. хим. журнал. – 1989. – Т. 55, N. 2. – С. 160 – 165.
26. Тарасенко Ю.А., Антонов С.П., Багреев А.А., Резник Г.В. Кинетика восстановительной сорбции ионов благородных металлов активными углями // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, N. 11. – С. 1179 – 1183.
27. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. Устойчивость восстановительной сорбции благородных металлов на внешней сфере угольного сорбента // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, N. 3. – С. 249 – 255.
28. Сорбционно-восстановительное взаимодействие тетрахлоаурат-ионов с активными углями. Ю.А. Тарасенко, В.Ф. Лапко, С.А. Копыл, В.С. Куць / Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, N. 9. – С. 1663 – 1668.
29. Тарасенко Ю.А., Евтушенко Н.Е., Клименко В.Е. и др. Адсорбционно-электрохимический триггер // Всеукр. конференція за участю іноземних учених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні» (IXП ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ – Київ. – 2008. – С. 22 – 23.
30. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Багреев А.А. Селективность восстановительной сорбции палладия активированными углями // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 9. – С. 920 – 924.
31. Селективность активных углей при сорбции металлов из цианистых растворов. В.В. Стрелко, В.В. Дударенко, Ю.А. Тарасенко и др. / Укр. хим. журн. – 1986 – Т. 52, № 11. – С. 1157 – 1159.
32. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2328 – 2332.
33. Копил С. Механізми взаємодії окисненого вугілля з металами підгрупи міді // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 86 – 89.
34. Тарасенко Ю.О., Зарубицька Л.І., Копил С.А. Відновна сорбція міді на синтетичному активному вугіллі // Наук. Зап. НАУКМА. – 2001. – Т. 19. – С. 45–47.

35. Тарасенко Ю.А. Адсорбционные методы очистки промышленных выбросов от ртути // В кн.: Роль химии в охране окружающей среды. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 197 – 205.
36. Восстановительная сорбция хлоридных комплексов родия на активных углях. Ю.А. Тарасенко, С.П. Антонов, А.А. Багреев, В.К. Марданенко / Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 4. – С. 385 – 389.
37. Восстановительная сорбция как метод раздельного выделения металлов из растворов. Ю.А. Тарасенко, Г.В. Резник, А.А. Багреев, А.А. Лысенко / Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 11 – С. 2333 – 2335.
38. Адсорбционно-электрохимическое формирование пространственных структур в системе «активный уголь-благородный металл». Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, Н.Е. Евтушенко, А.А. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць, В.Ф. Лапко, А.А. Лысенко / Вестн. Харьковского нац. универ. – 2009. – № 870. Химия. – Вып. 17 (40). – С. 226–239.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМАХ «АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ – РОЗЧИН СПОЛУКИ БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛУ»

Ю.О. Тарасенко, Г.О. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164*

Показано, що системи з відновною сорбцією «активне вугілля – розчин сполуки благородного металу», в яких перебігають різні Red|Ox-реакції, функціонують як своєрідні «електрохімічні тригери». Регулятором стійких станів – відновлення іонів благородних металів на розвиненій поверхні активного вугілля та розчинення осажденної металевої фази – є «кислородна реакція». Проведений теоретико-експериментальний аналіз таких систем є основою розробки алгоритмів управління безструмними процесами, що в них перебігають.

ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN «ACTIVE CARBON – SOLUTION OF NOBLE METAL COMPOUND» SYSTEM

Yu.A. Tarasenko, G.O. Kaleniuk, V.E. Klymenko, V.S. Kuts

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

It is revealed that «active carbon – solution of noble metal compound» systems with reduction sorption act as the peculiar kind of «adsorptive electrochemical triggers». A regulator of their stable states, namely the reduction of noble metal ions on developed surface of active carbon and precipitated metal diffusion, is the «oxygen reaction». The performed theoretical and experimental analysis of these systems is a basis for elaboration of the algorithms of controlling the currentless processes in them.