
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УДК 544.723.5 : 544.632

**АДСОРБЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ
«АКТИВНЫЙ УГОЛЬ–БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ»***

© 2009 Ю. А. Тарасенко¹, И. П. Герасимюк², Н. Е. Евтушенко², А. А. Каленюк¹,
В. Е. Клименко¹, В. С. Куць¹, В. Ф. Лапко², А. А. Лысенко²

Исследованы особенности поведения адсорбционных систем «активный уголь – благородный металл», обусловленные электрохимической природой протекающих в них процессов. В частности, показана возможность реализации в таких системах двух типов устойчивых состояний – восстановление ионов благородного металла углем и растворение адсорбированного металла. Отмечена принципиальная роль кислорода как регулятора окислительно-восстановительных процессов и устойчивых состояний рассматриваемых систем. Изучена также динамика формирования пространственных структур в системах «активный уголь – благородный металл» посредством управления распределением металла по глубине гранул угля.

Введение

При создании нанесенных каталитических систем с участием активных углей (АУ) и благородных металлов (БМ) обычно используется сорбция углеродными носителями ионов БМ из растворов с обязательным последующим их термическим или химическим восстановлением [1]. Важными моментами являются необходимость формирования металлической фазы заданной дисперсности и возможность регулирования распределения металла по объему гранул носителя [2, 3]. Эти факторы определяют не только высокую активность и селективность действия получаемых $[C | Me^0]$ – контактов; распределение активного компонента (металла) по пористой структуре носителя во многом обеспечивает свойства нанесенных катализаторов и эффективность их применения для решения конкретных практических задач катализа [2, 4].

В традиционных сорбционных методах получения нанесенных катализаторов для регулирования распределения металла по глубине гранул носителя обычно используют механизмы ионного обмена, лигандного замещения, конкурирующей адсорбции, а также их различные сочетания [5, 6]. Отдельное направление в области создания нанесенных на АУ катализаторов с БМ представляет использование механизма восстановительной сорбции (ВС) [7]. Особенности ВС и ее преимущества для получения нанесенных на АУ катализаторов заключается в реализации возможностей восстановительной сорбции – самопроизвольного электрохимического восстановления ионов БМ непосредственно в ходе их сорбции из растворов при комнатной температуре вплоть до образования металлической фазы не только на видимой (внешней), но и на сильно развитой внутренней поверхности гранул носителя – АУ [8 – 10].

В настоящей работе представлены результаты изучения динамики формирования пространственных структур в короткозамкнутых электрохимических системах «активный уголь – раствор соединения благородного металла»:



где $[C]$ – активированный уголь; 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 (щелочная) среда; O_2 – растворенный в электролите кислород [11].

Существенное значение для формирования нанесенных катализаторов методом ВС имеют природа носителя и присутствие в системах кислорода. АУ – это материал с очень высокой удельной поверхностью и развитой («ажурной») пористой структурой; в растворах электроли-

* Работа докладывалась на Международной конференции «Динамика и структура в физике и химии». Харьков – 2009.

¹ *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

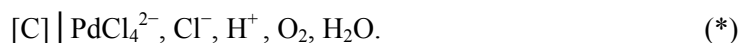
² *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, 03164, Киев-164*

тов АУ ведет себя как система с распределенными параметрами [12 – 14], где кислород принимает непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах на АУ [15].

Цель работы – рассмотрение особенностей поведения таких систем, обусловленного электрохимической природой протекающих в них процессов. Наибольший интерес представляет возможность управлять распределением металла по глубине угольной гранулы.

1. Адсорбционно-электрохимические процессы в системах «активный уголь – раствор соединения благородного металла»

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



1.1. Внешние признаки процесса ВС

Данные визуальных наблюдений показывают, что при внесении гранул АУ в раствор, содержащий ионы $PdCl_4^{2-}$, концентрация палладия в растворе быстро уменьшается (окрашенный раствор при этом светлеет). Через небольшой промежуток времени от начала процесса (~30 мин.) на внешней поверхности угольных гранул наблюдается (вдоль трещин и вблизи крупных пор) образование кристаллитов металла. Металлическое состояние палладия (отдельная фаза) на поверхности АУ идентифицируется (помимо визуальных наблюдений), рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией образцов АУ.

Далее на внешней поверхности гранул АУ появляется характерный металлический блеск и образуются вначале тонкие островки, а затем формируется достаточно толстая пористая пленка металлического палладия (рис. 1), по внешнему виду напоминающая гальваническое покрытие. Толщина такой пленки при высокой концентрации палладия в исходном растворе может достигать тысячи и более ангстрем.

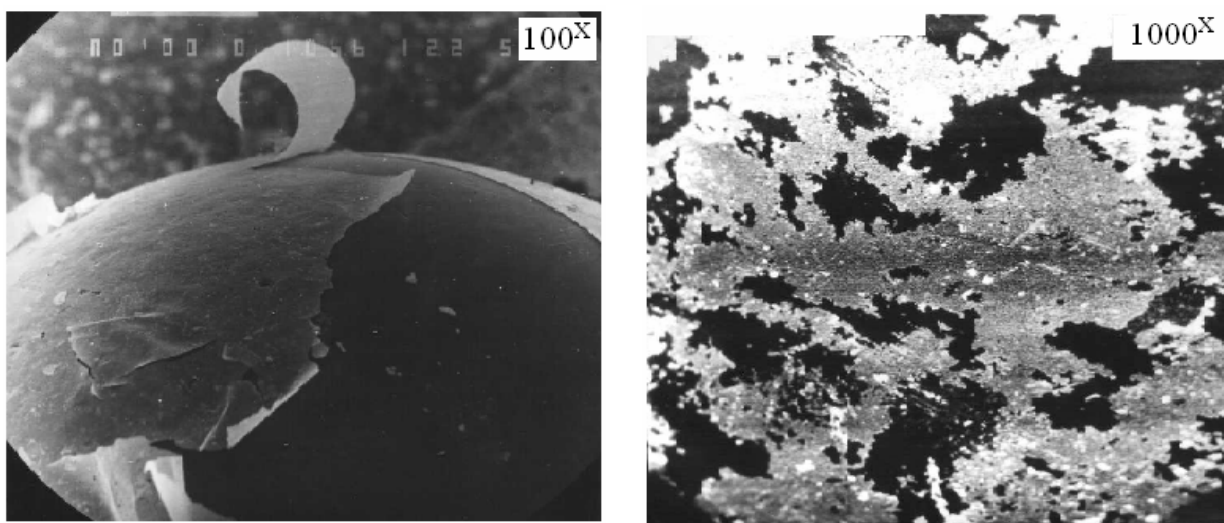


Рис. 1. Электронные фотографии поверхности палладирующей гранулы АУ при различных увеличениях.

Начальная стадия процесса ВС завершается достаточно быстро. Процесс характеризуется глубоким извлечением палладия из раствора: если не достигнута предельная емкость АУ по металлу, то остаточное содержание палладия в растворе очень мало (фактически ниже значений сливных концентраций). Схема начальной стадии процесса ВС вместе с кинетической кривой изменения во времени концентрации ионов палладия в растворе представлена на рис. 2.

Если металлизированные гранулы АУ удалить из рабочего раствора, или если в системе (*) отсутствует кислород, то процесс ВС на этом, по сути, заканчивается. Но, что же будет, если гранулы палладирующего АУ продолжают оставаться в рабочем растворе, или же удаленные

из раствора отмытые и высушенные металлизированные гранулы ($[C(O) | Pd^0]$) вновь погрузить в концентрированную соляную кислоту?

При длительном (часы) нахождении металлизированных гранул АУ в солянокислом растворе, контактирующем с воздухом, внешняя поверхность гранул АУ постепенно начинает освобождаться от металла (происходит его растворение). Эта стадия процесса оказывается достаточно протяженной во времени и, в конце-концов, металл исчезает с внешней поверхности гранул АУ полностью (см. рис. 2). Тем не менее, когда внешняя поверхность гранул АУ оказывается свободной от металла, в раствор ионы не возвращаются (обнаружить в растворе палладий не удастся).

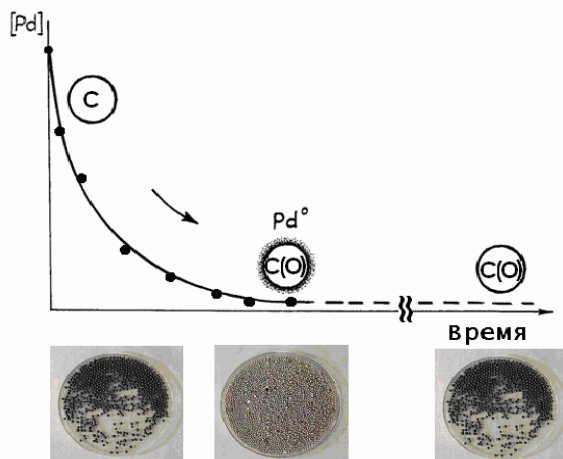
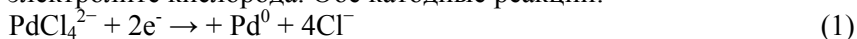


Рис. 2. Кинетическая кривая восстановительной сорбции ионов палладия на внешней поверхности гранул АУ: $[C]$, $[C/Pd^0]$, $[C(O)]$ – гранулы исходного, палладиированного и окисленного угля.

1.2. Сопряжение Red/Ox – процессов в системе (*)

В ходе ВС анионы $PdCl_4^{2-}$ восстанавливаются на АУ до металлического состояния (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 катодные реакции:



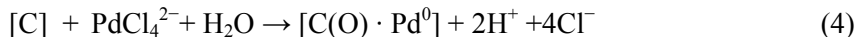
и



сопряжены балансом электронов с анодной реакцией окисления АУ:



В системе (*) имеет место попарное сопряжение Red/Ox-процессов. Так, при сопряжении реакций (1) и (3):

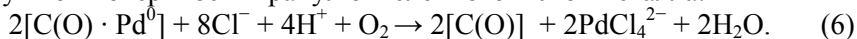


происходит образование палладиированной окисленной формы АУ $[C(O) \cdot Pd^0]$, подкисление среды и повышение концентрации в рабочем растворе свободных ионов Cl^- . Сопряжение реакций (2) и (3):



– это 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 рабочем растворе комплексообразователя (ионы Cl^-), кислой среды (H^+) и окислителя (O_2) происходит растворение металлического палладия (переход его в форму $PdCl_4^{2-}$) и освобождение наружной поверхности гранул окисленного АУ от металла:



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



1.3. Формирование потенциалов в системе (*)

Восстановление ионов БМ (кстати, и других окислителей) в системах с ВС на АУ оказывается термодинамически возможным, если их потенциалы расположены положительнее потенциала поверхности АУ:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{БМ}} - \varphi_{[\text{C}]} > 0. \quad (8)$$

На рис. 3 показан характер изменения во времени потенциала палладия в растворе при ВС (φ_{Pd}) и кинетика формирования потенциала поверхности гранул АУ в системе (*) ($\varphi_{[\text{C}]}$).

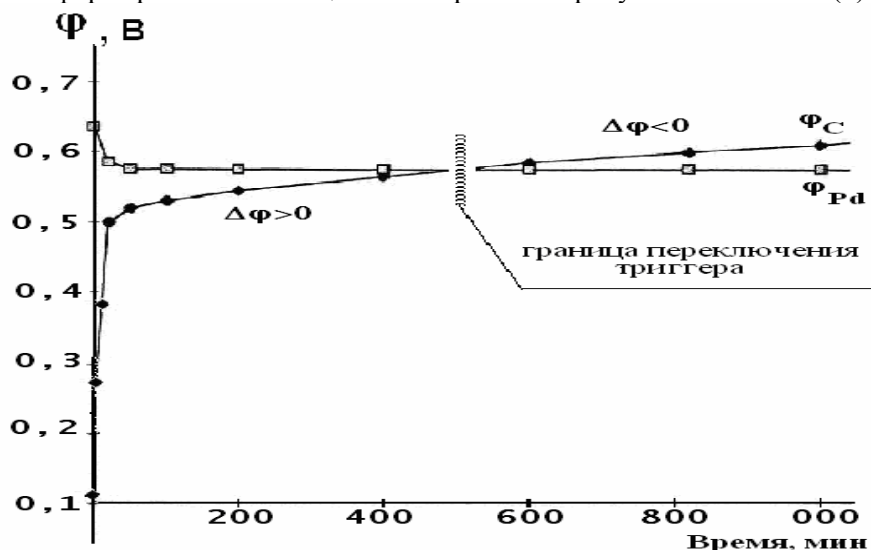


Рис. 3. Формирование потенциалов в системе (*) при ВС:

φ_{Pd} — рабочий потенциал ионов палладия в растворе;
 φ_{C} — потенциал поверхности гранул АУ.

В ходе ВС концентрация ионов PdCl_4^{2-} в растворе уменьшается (см. рис. 1) и, соответственно, потенциал палладия в растворе φ_{Pd} сдвигается от исходного значения в отрицательную область. Наиболее сильное уменьшение потенциала палладия в растворе происходит в начальной стадии процесса ВС. Этот участок соответствует быстрому формированию пленки металлического палладия на поверхности АУ.

Зависимость $\varphi_{[\text{C}]}$ характеризует кинетику формирования потенциала поверхности гранул АУ, который они принимают в ходе ВС (система (*)). В начальной стадии процесса ВС потенциал поверхности гранул АУ резко сдвигается от исходной величины в положительную область. Полученные данные показывают, что для системы (*) в начальной стадии ВС величина $\Delta\varphi$ составляет ~500 мВ. Это характеризует высокую движущую силу процесса и соответствует периоду быстрого осаждения основной части палладия на поверхности АУ. Наблюдаемое резкое снижение скорости роста потенциала поверхности АУ $\varphi_{[\text{C}]}$ во времени практически совпадает с изменением хода кривой φ_{Pd} . В дальнейшем разность потенциалов уменьшается и $\Delta\varphi$ становится равной нулю; затем потенциал поверхности АУ оказывается положительнее потенциала палладия в растворе ($\Delta\varphi < 0$). При этом термодинамически выгодным оказывается растворение металлического палладия с поверхности гранул окисленного АУ — реакция (6).

1.4. Электрохимический механизм восстановительной сорбции

Обязательными условиями электрохимической природы процессов в короткозамкнутых системах [16], к которым относится и система (*), является наличие высокопроводящей углеродной матрицы, электропроводного раствора и разности потенциалов составных частей системы. Свидетельством электрохимической природы процессов, протекающих в системе (*), является образование пленки металла (так, как это имеет место в гальванических процессах), наличие в ней пористости (так, как это имеет место при контактном обмене) и пространственное разделение сопряженных процессов окисления и восстановления [16, 17]. Существенным также является влияние побочных реакций; в системах с ВС на АУ особая роль принадлежит кислороду [15, 17].

В наших работах [18, 19] было проведено экспериментальное изучение окислительно-восстановительных процессов в адсорбционных системах «активный уголь – раствор соединения благородного металла» (*) и рассмотрение этих процессов в рамках термодинамики необратимых процессов [20 – 22]. Было показано, что системы типа (*) могут функционировать как своеобразный «адсорбционно-электрохимический триггер» [15]. Это означает, что в системах (*) существует возможность реализации двух типов устойчивых состояний [23]: в одном из них при адсорбции ионов БМ происходит восстановление их на поверхности АУ вплоть до металлического состояния, а в другом – растворение осажденной металлической фазы с внешней поверхности гранул АУ (см. рис. 3 – граница переключения триггера).

Электрохимические измерения и «численный» эксперимент [23, 24] свидетельствуют, что именно «кислородная» реакция (2) является регулятором устойчивых состояний триггерной системы (*). Отличительной особенностью поведения систем (*), как уже отмечалось, является то, что растворение металлической фазы с поверхности АУ не сопровождается возвращением ионов БМ в объем раствора. Ионы металла перемещаются (диффундируют) внутрь гранул АУ, где происходит их повторное восстановление и перераспределение по объему гранул АУ [8, 10, 11, 15, 18].

На рис. 4. представлена схема электрохимического механизма восстановительной сорбции в системе (*). На поверхности раздела «электропроводный АУ | раствор электролита» происходит восстановление металлического палладия и растворенного в электролите кислорода (а), а также сопряженное с ними окисление поверхности АУ. Эти реакции оказываются пространственно разделенными, что свидетельствует об электрохимической природе процесса ВС. Источником электронов для восстановительных процессов (1) и (2) является активированный АУ, а для процессов окисления палладия (6) и АУ (7) акцептором электронов является кислород.

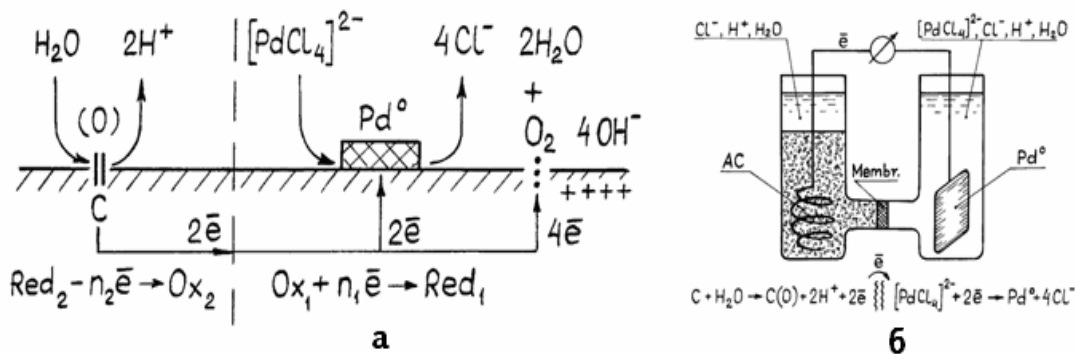


Рис. 4. Электрохимический механизм восстановительной сорбции:
а – схема пространственного разделение Red | Ox-процессов;
б – ячейка с разделенными электродными пространствами.

Независимым подтверждением электрохимической природы процессов ВС на АУ является реализация их в гальванической ячейке с разделенными полупроницаемой мембраной электродными пространствами [25, 26]. Процессы восстановления ионов палладия и окисления АУ протекают в разных полуэлементах ячейки (б). Электронное сопряжение осуществляется через внешнюю цепь (в системе протекает электрический ток), а ионное сопряжение проходит через полупроницаемую мембрану.

2. Материалы и методики эксперимента

2.1. Активные угли и рабочие растворы

В качестве матриц (носителей катализаторов) были использованы синтетические активные угли марки СКС [27]. Они представляют собой высокопрочные гранулы правильной сферической формы с гладкой поверхностью и характерным «металлическим» блеском. Предварительная подготовка партий АУ состояла в отмывке гранул раствором соляной кислоты (х.ч.), промывке в бидистиллированной воде, сушке, дополнительном активировании и охлаждении в

токе аргона. Для опытов использовали уголь одной партии с удельной поверхностью $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор по бензолу $\sim 1 \text{ см}^3/\text{г}$. Рабочими растворами для изучения закономерностей ВС на АУ и формирования пространственных структур в системе (*) служили солянокислые растворы хлорида палладия (а); рабочими фоновыми электролитами при изучении формирования потенциалов АУ – азрированные и тщательно обескислороженные растворы 0.1 н. HCl.

2.2. Изучение адсорбции палладия на АУ

В эксперименте проводили визуальное наблюдение за изменением окраски рабочих растворов, а металлическое состояние палладия на поверхности гранул АУ идентифицировали рентгенофазовым анализом и электронографическими снимками поверхности АУ (рис. 1). Сорбцию ионов PdCl_4^{2-} на АУ изучали в периодическом стеклянном реакторе с интенсивным перемешиванием при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Время контакта АУ с растворами составляло от 6 до 24 часов [9]. О кинетике процесса сорбции судили по убыли концентрации ионов PdCl_4^{2-} в рабочих растворах, определяемой фотометрированием. В предварительных опытах изучали влияние размеров частиц АУ, исходной концентрации ионов PdCl_4^{2-} в растворе, соотношения Т : Ж и интенсивности перемешивания системы (*) на кинетику сорбции.

2.3. Исследование распределения палладия по глубине гранул АУ

Изучение распределения палладия в гранулах АУ проводили сорбционным методом отдельных навесок из ограниченного объема раствора в статических условиях [10]. Для этого использовали АУ СКС одного фракционного состава (диаметр гранул $\sim 1 \text{ мм}$) и азрированные солянокислые (1М HCl) растворы PdCl_2 двух концентраций (0.025 и 0.005 М). Навески (0.2 г) сухого АУ заливали рабочими растворами (50 мл) и выдерживали в термостатируемом встряхивателе заданное время (5, 20, 60, 120, 1380 мин.). По истечении заданного времени проводили «остановку процесса» – отделяли растворы от гранул АУ и анализировали их на содержание ионов PdCl_4^{2-} . По убыли концентрации палладия на заданный момент времени рассчитывали величины адсорбции палладия ($A(\tau)$, ммоль Pd/г АУ). Опыты, соответствующие наибольшей длительности процесса (1380 мин. и более), показывали практически одинаковую остаточную концентрацию ионов PdCl_4^{2-} в растворе; именно их считали величинами предельной сорбции $A(\tau \rightarrow \infty)$.

По полученным данным рассчитывали степень завершенности процесса (F), которую определяли как отношение величин $A(\tau)$ и $A(\tau \rightarrow \infty)$:

$$F = A(\tau) / A(\tau \rightarrow \infty). \quad (9)$$

Концентрационное распределение Pd^0 по глубине гранул АУ после сорбции изучали методом электронной микроскопии (ЭМ) на приборе “JSM – 35” (Japan). Сканирование гранул исходного угля [C] и металлизированных образцов [C | Me] проводили по диаметру раскола сферических гранул АУ при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе эмиссии катода 10^{-10} А. При этом фиксировали ток вторичной электронной эмиссии (\dot{I}) от образцов АУ с металлическим палладием (режим «СОМРО»). В качестве «нулевой линии» использовали «уровень» тока эмиссии (\dot{I}) от чистой угольной гранулы. В этих условиях ток вторичной эмиссии электронов ($\dot{I}(r)$) пропорционален локальной концентрации металла в диаметральных расколах гранул АУ.

Усреднение результатов измерения токов проводили по 3 – 5 образцам гранул АУ в каждой серии экспериментов.

По зависимости $\dot{I}(r)$ для различных времен (τ) контакта АУ с раствором методом численного интегрирования по радиусу частицы (R) были определены средняя величина сорбции палладия $a(\tau)$, распределенного в глубине гранул АУ:

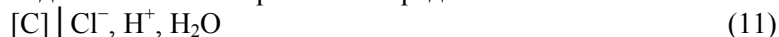
$$a(\tau) = 3/R^3 \cdot \int_0^R \dot{I}(r) \cdot r^2 dr. \quad (10)$$

По полученным данным строили кинетические кривые сорбции ионов PdCl_4^{2-} на АУ в координатах: $A - \tau$ и $a - \tau$, а также, в т.н. «диффузионных» координатах $F - \sqrt{\tau}$.

2.4. Формирование наружных и внутрисферных потенциалов АУ

Кинетику формирования потенциалов АУ в растворах изучали в условиях функционирования суспензионного электрода. Потенциалы АУ измеряли с помощью высокоомного милливольтметра «В7 – 35»; данные пересчитывали на «водородную» шкалу. Воспроизводимость измерений ± 2 мВ [28 – 30].

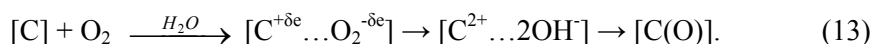
Измерения потенциалов АУ проводили в обескислороженной среде:



и при контакте раствора с атмосферой:



В условиях системы (11) на АУ формируется потенциал, отвечающий нулевому заряду поверхности АУ ($\varphi_{\text{пнз}}$); определяемый равновесием реакции (3). При контакте системы (12) с атмосферой происходит формирование стационарного потенциала поверхности АУ ($\varphi_{\text{ст}}$) согласно реакции (2):



Оценку потенциала внутри гранул АУ проводили путем «обнажения» их внутренней поверхности раскалыванием (дроблением) их непосредственно под слоем электролита в ходе измерений через различные интервалы времени.

3. Полученные результаты

3.1. Предварительные эксперименты по адсорбции

Было установлено, что изменение дисперсности частиц (размера гранул АУ) влияет на кинетику процесса: при уменьшении размеров зерен АУ достижение равновесия происходит через более короткие промежутки времени. Полученные зависимости, построенные в «диффузионных» координатах, для начальных моментов времени процесса сорбции оказываются линейными для частиц АУ различного размера [8, 9].

По оценке влияния интенсивности перемешивания системы на сорбцию был выбран такой режим, когда действие этого фактора на ход кинетических кривых оказалось сведенным к минимуму. Графическое дифференцирование начальных участков кинетических кривых показывает линейную зависимость скорости сорбции от концентрации ионов $PdCl_4^{2-}$ в растворе и массы АУ. Эксперименты, выполненные при варьировании массы сорбента, исходной концентрации раствора и его объема (соотношение Т : Ж), показывают, что кинетика сорбции палладия на АУ СКС определяется внутренней диффузией. Полученные данные позволяют подобрать условия сорбции ионов $PdCl_4^{2-}$ на АУ, отвечающие крутым начальным участкам изотерм, когда обеспечивается практически полное извлечение палладия из рабочего раствора.

3.2. Кинетика процесса ВС

На рис. 5. представлены кинетические зависимости сорбции ионов $PdCl_4^{2-}$ на АУ, построенные по аналитическим данным измерения концентрации ионов $PdCl_4^{2-}$ в рабочих растворах при ВС (а), а также из расчета послыного содержания палладия внутри гранул АУ (б). На рис. 5а в координатах «сорбция (А) – время (τ)» приведены кинетические зависимости сорбции ионов палладия на АУ марки СКС для двух различных исходных концентраций. Обе зависимости имеют вид кривых с насыщением; их горизонтальные (конечные) участки отвечают условиям завершения процесса ВС, т.е. А ($\tau \rightarrow \infty$). Большой исходной концентрации палладия в растворе (кр. 1) соответствует и большая начальная скорость процесса сорбции.

На рис. 5б представлены те же данные, обработанные в координатах $F - \sqrt{\tau}$. Верхняя зависимость (1), построенная по данным анализа растворов после сорбции палладия, отсекает на оси ординат величину $F = 0.22$. Это соответствует количеству палладия, осажденному в виде пленки на внешней поверхности угольной гранулы в начальный (короткий) период ВС. Нижняя зависимость (2), построенная по данным сканирования расколотых гранул АУ на ЭМ (10), выходит из начала координат и соответствует рассчитанному содержанию металлического палладия внутри гранул АУ (F_2). При сравнительно небольших временах процесса ВС зависимости (1) и (2) линейны и параллельны одна другой. Наличие линейных начальных участков на полу-

ченных кинетических зависимостях, построенных в «диффузионных» координатах, подтверждает, что выбранные условия экспериментов обеспечивают преимущественно внутридиффузионный режим процесса ВС.

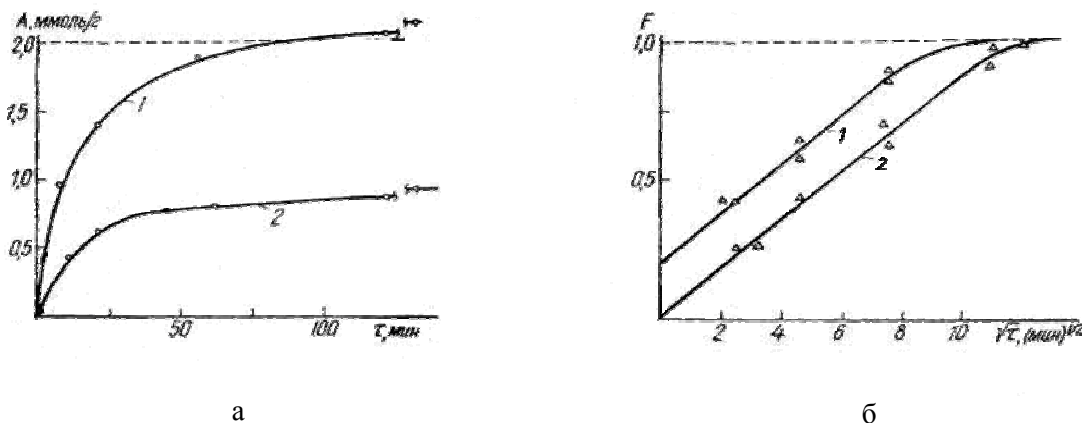


Рис. 5. Кинетика сорбции ионов PdCl_4^{2-} активным углем.

3.3. «Внутренняя» картина развития процесса ВС

Количественная картина процесса перераспределения палладия, которая имеет место внутри гранул АУ, получена из результатов электронной микроскопии расколов по диаметру металлизированных гранул АУ для различных длительностей процесса ВС. Полученные данные эволюции распределения Pd^0 представлены на рис. 6: это токи вторичной электронной эмиссии (\dot{I}) от образцов АУ с нанесенным металлическим палладием (а) и концентрационные профили распределения Pd^0 внутри гранул АУ (б).

Характер полученных распределений пространственных структур металла по объему гранул АУ (рис. 6б) 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).

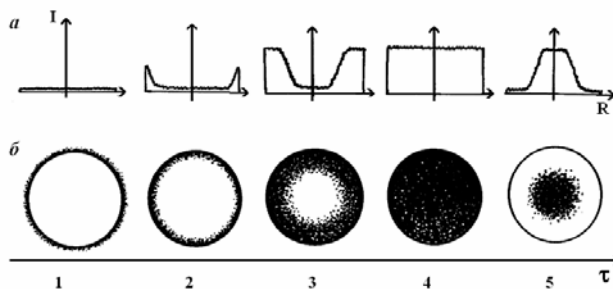


Рис. 6. Эволюция распределения палладия по глубине гранул активного угля: \dot{I} – токи вторичной эмиссии электронов; R – радиус гранулы угля; τ – время (мин.) контакта угля с раствором (1 – 5; 2 – 20; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 1380).

Отметим что, представленная на рис. 6б эволюция процесса перераспределения палладия внутри гранул АУ в ходе ВС является, по-сути, продолжением рис. 2.

3.4. Потенциалы АУ

Результаты исследования процесса формирования потенциала поверхности гранул АУ и оценка внутрисферного потенциала АУ приведены на рис. 7. На рис. 7а представлены данные формирования потенциала поверхности гранул активированного АУ СКС в обескислорожен-

ном (1) и аэрированном (2) фоновом растворе: системы (11) и (12). При контакте активированного АУ с обескислороженным водным раствором фонового электролита на поверхности гранул АУ устанавливается некоторый исходный потенциал $\Phi_{исх}$, соответствующий потенциалу нулевого заряда $\Phi_{пнз}$. Для активированного АУ СКС в выбранных условиях – это начальная точка на оси ординат ($\Phi_{исх} \sim +100$ мВ). В отсутствие деполяризаторов и без доступа кислорода (воздуха) постоянное его значение сохраняется неопределенно долгое время (прямая 1, параллельная оси абсцисс).

Кривая 2 отвечает кинетике формирования потенциала поверхности гранул активированного АУ в аэрированном фоновом растворе. С момента «открытия» доступа кислорода (воздуха) в систему потенциал поверхности АУ возрастает от исходной величины ($\Phi_{исх}$) до некоторого, практически неизменного, значения – стационарного потенциала АУ ($\Phi_{ст}$). Для АУ СКС при выбранных условиях эксперимента значение $\Phi_{ст}$ составляет $\sim +630$ мВ.

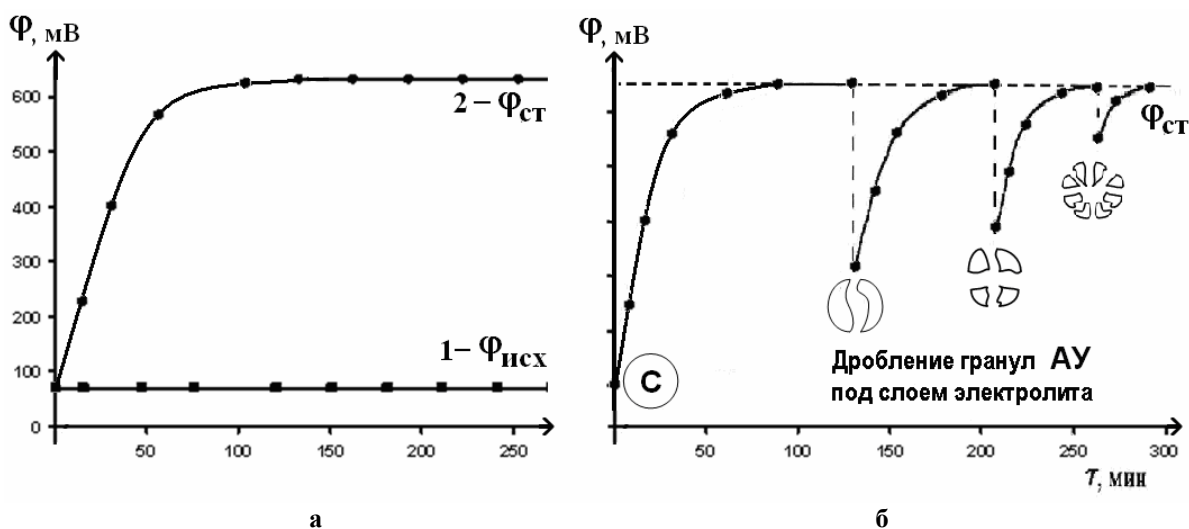


Рис. 7. Формирование поверхностного и внутрисферного потенциала активного угля.

Результаты оценки формирования потенциала внутри гранул АУ представлены на рис. 7б. Когда в системе (12) уже произошел выход потенциала поверхности АУ на стационарное значение, проводится раскалывание гранул АУ под слоем электролита; при этом происходит резкий скачок потенциала в отрицательную область, но не достигается значение $\Phi_{исх}$. Это означает, что фактически измеряется компромиссный потенциал между значениями $\Phi_{исх}$ и $\Phi_{ст}$. Показанная на рис. 7б картина формирования потенциала АУ свидетельствует, что в глубине гранул АУ достаточно продолжительное время сохраняется низкое значение потенциала, что и обеспечивает восстановительную способность АУ внутри гранул.

4. Моделирование процессов в распределенных системах

Ввиду сложности физико-химических процессов, сопровождающих сорбцию палладия на АУ, и формирование потенциала по глубине гранул АУ, проведено математическое описание кинетики сорбции палладия и распределения его по сечению гранул АУ, а также стационарного распределения потенциала внутри угольной гранулы.

4.1 Диффузия палладия в углеродной матрице

Будем рассматривать суммарную диффузию ионов PdCl_4^{2-} в однородно пористой угольной частице, характеризуемой коэффициентом диффузии D . Считаем, что локальное сорбционно-электрохимическое равновесие в различных участках порового пространства АУ устанавливается мгновенно и отвечает суммарной изотерме сорбции, получаемой экспериментально.

Математическая модель кинетики сорбции Pd на АУ из постоянного и ограниченного объема раствора для частиц АУ сферической формы имеет вид [31, 32]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (14)$$

$$a(r, 0) = \varphi_1(r), \quad c(r, 0) = \varphi_2(r), \quad (15)$$

$$c(0, t) \neq \infty, \quad (16)$$

$$r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (16a)$$

$$V_P \frac{\partial c_P}{\partial t} = N 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (17)$$

$$c_P(0) = c_P^0, \quad (18)$$

$$c = f(a), \quad (19)$$

где: a – количество сорбированного на АУ PdCl_4^{2-} ; c – концентрация PdCl_4^{2-} в сорбенте; c_p – концентрация ионов PdCl_4^{2-} в растворе, окружающем частицу; N – число гранул сорбента в системе (*).

Уравнение (14) описывает диффузию ионов в пористой сферической частице АУ радиуса r . Начальные условия (15) задают распределение концентрации Pd внутри частицы в начальный момент времени в виде функций φ_1 и φ_2 , зависящих от радиуса частицы. Уравнение (16) показывает, что концентрация палладия в центре частицы ($r=0$) ограничена, а (16a) является условием симметрии задачи. В процессе извлечения палладия концентрация ионов PdCl_4^{2-} у внешней поверхности частицы сорбента уменьшается со временем, что учитывается уравнениями (17) и (18), записанными в виде материального баланса по сорбируемому веществу. Изотерма сорбции задается в общем виде (19) зависимостью количества поглощенного углем PdCl_4^{2-} на единицу объема сорбента от равновесной концентрации PdCl_4^{2-} в растворе. В случае линейной изотермы сорбции ($a = \Gamma \cdot c$) и при равномерном начальном распределении вещества на грануле сорбента $\varphi_1 = a_0$, $\varphi_2 = c_0$ получается аналитическое решение системы (14 – 19).

Из анализа рассмотренной системы можно заключить, что при длительном процессе скорость перемещения палладия внутри пористой матрицы АУ ограничена диффузией ионов PdCl_4^{2-} внутри каналов (пор) АУ.

Оценка эффективного коэффициента диффузии (D), выполненная из сравнения экспериментальных кинетических сорбционных кривых и расчетов по модели кинетики сорбции благородных металлов на АУ, приводит к величине $D \sim 10^{-9}$, что на четыре порядка меньше коэффициента диффузии ионов PdCl_4^{2-} вне каналов. Найденный коэффициент диффузии является обобщенной характеристикой транспортных свойств АУ по отношению к ионам PdCl_4^{2-} . Они связаны с объемом, формой, извилистостью пор АУ, а также с особенностями процессов внутри гранул АУ и коэффициентом диффузии ионов PdCl_4^{2-} в растворах электролитов [8].

4.2. Распределение потенциала внутри гранулы АУ в растворе электролита

В модели принимается, что потенциал нулевого заряда АУ (тот потенциал, который имеет уголь в деаэрированном растворе) определяется равновесием реакции АУ с водой (3). Расчет распределения потенциала внутри гранулы АУ, помещенной в раствор электролита, в котором находится растворенный кислород, проводили для случая, когда потенциал вблизи внешней поверхности гранулы задается стационарным потенциалом φ_0 , установившемся в результате электрохимической реакции с участием кислорода (2). В модели макрогетерогенной пористой среды (гранула АУ, пропитанная электролитом) [33, 34] с проводимостью твердой фазы (угля),

намного превышающей проводимость электролита, полагали, что потенциал твердой фазы постоянный. Тогда межфазный потенциал «электролит | уголь» определяется потенциалом внутри гранулы, который зависит от локальной равновесной плотности тока электрохимической реакции (2) на межфазной границе «электролит | уголь» и проводимости электролита [35]. Условие сохранения заряда в электролите представляли уравнением:

$$\operatorname{div}(\vec{i} + \vec{i}_{\text{ЭХ}}) = 0, \quad (20)$$

в котором:

$$\operatorname{div}\vec{i}_{\text{ЭХ}} = Sj_F \quad \text{и} \quad \vec{i} = -\sigma\nabla\varphi. \quad (21)$$

В уравнениях (20) и (21):

σ – эффективная проводимость электролита, S – удельная поверхность АУ, т.е. площадь поверхности пор (межфазной границы) в единице объема электролита; j_F – плотность тока электрохимической реакции (2) на поверхности пор АУ.

Фарадеевский ток этой реакции представляли уравнением Тафеля:

$$j_F = k_1 e^{b\varphi} - k_2 e^{-b\varphi}, \quad (22)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций; $b = e/kT$, φ – межфазный потенциал (разность потенциалов между электролитом и угольной матрицей внутри гранулы); e – заряд электрона, $kT \sim 0,03$ эВ.

Из (20) и (21) следует уравнение:

$$\sigma\nabla\varphi = Sj_F, \quad (23)$$

в котором оператор Лапласа представлен для случая сферической симметрии:

$$\sigma \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = Sj_F \quad (24)$$

При малых значениях потенциала ($b\varphi < 1$) решение уравнения (24) имеет вид:

$$\varphi(r) = \varphi_0 + \frac{m}{b} \left[\frac{\operatorname{sh}(\sqrt{p} \frac{r}{R})}{\frac{r}{R} \operatorname{sh}\sqrt{p}} - 1 \right], \quad (25)$$

где R – радиус гранулы,

$$m = \frac{1 - \frac{k_1}{k_2} e^{-2b\varphi_0}}{1 + \frac{k_1}{k_2} e^{-2b\varphi_0}}, \quad p = \frac{SR^2 b}{\sigma} (k_1 e^{b\varphi_0} + k_2 e^{-b\varphi_0}).$$

На рис. 8 представлены рассчитанные распределения потенциала внутри гранулы АУ, находящейся в растворе электролита, для различных значений удельной поверхности АУ.

Следовательно, величина стационарного потенциала внутри гранулы зависит от структурных характеристик АУ, свойств электролита, а также от констант скоростей электрохимических реакций частиц, принимающих участие в сорбционно-электрохимических процессах на внешней и внутренней поверхностях гранул АУ.

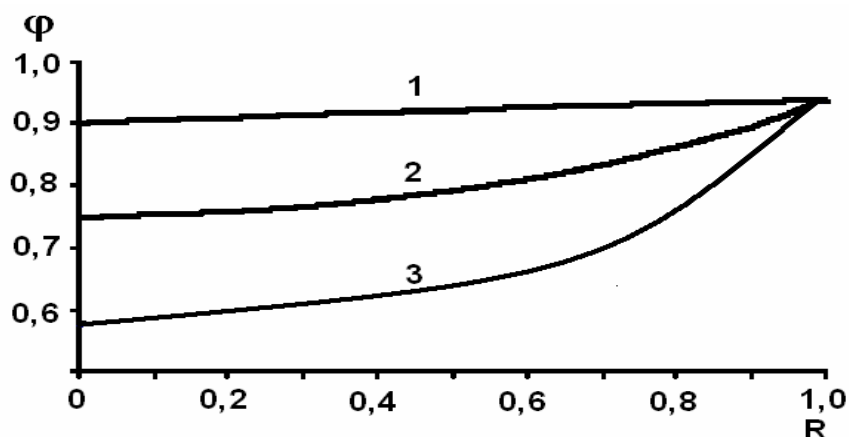


Рис. 8. Стационарное распределение потенциала по глубине гранулы АУ для образцов с различной удельной поверхностью в растворе электролита: 1 – 100 м²/г, 2 – 250 м²/г, 3 – 1000 м²/г.

5. Обсуждение результатов

На основании полученных результатов можно представить следующую картину развития процесса ВС в системе (*).

В начальной стадии ВС в системе (*) восстановление как ионов палладия (1), так и кислорода (2) протекает преимущественно на периферии угольных гранул. Это приводит к осаждению металлической фазы на поверхности АУ, т.е. формируется структура «корочкового» типа (скорлупа). При этом $\Delta\phi > 0$ (рис. 3).

При высоких исходных концентрациях PdCl_4^{2-} в растворах получают металлизированные угли (рис. 1). В этом случае происходит снижение концентрации ионов металла в растворе, его потенциал уменьшается (рис. 3), тогда как потенциал поверхности АУ становится более положительным (кривые ϕ_{Pd} и ϕ_{C}). По мере истощения ионов металла в растворе его рабочий потенциал смещается в отрицательную область (замедляется и скорость осаждения металла), роль реакции (2) начинает возрастать и, в некоторый момент времени, потенциалы ионов металла и поверхности АУ становятся равными ($\Delta\phi = 0$, рис. 3).

Затем поляризация системы (*) по металлу становится анодной ($\Delta\phi < 0$). При этом металлическая пленка с наружной поверхности гранул АУ, находящихся в растворе на фоне избытка HCl и O_2 , начинает растворяться по реакции (6). Но, поскольку градиент потенциала по глубине гранул АУ продолжительное время сохраняется (рис. 7б), то процесс катодного осаждения металла переносится уже на внутреннюю поверхность сорбента (см рис. 6б). При этом процесс катодного осаждения металла на внешней поверхности гранул АУ прекращается и 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...». 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 (см. рис. 6б).

Полученные результаты относятся к распределению БМ внутри гранул АУ на макроуровне. На самом же деле распределение металла осуществляется в порах АУ различного размера.

Заключение

Проведенные исследования дают основание полагать, что изменяя условия ведения процесса ВС можно реализовать необходимое распределение БМ по глубине гранул АУ. Описанный способ формирования $\text{C} | \text{Pd}$ -систем был использован для приготовления и исследования катализаторов [36, 37], а также пригоден для создания электродов кипящего слоя и металлуродных композиций с высокой объемной и поверхностной проводимостью.

Литература

1. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1983. – 260 с.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: СО РАН, 2004. – 442 с.
3. Крачилов Д.К., Жариков Б.Б., Клименко Т.М. и др. Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. N 12. С. 2704-2707.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. – 304 с.
5. Becker E.R., Wei J. J. Catalysis. 1977. V. 46. P. 365-381.
6. Machek V., Hanika J., Sporka K., Ruzicka V. Collect. Czech. Chem. Commun. 1981. V.46. P. 3270-3277.
7. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. Тез. докл. Всесоюзн. конф. по электрохимии. Черновцы. 1988. Ч.III. С. 148-149.
8. Кублановский В.С., Тарасенко Ю.А., Данилов М.О., Антонов С.П. Укр. хим. журнал. 1985. Т. 51. N. 9. С. 948-950.
9. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. и др. Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. N. 3. С. 233-238.
10. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Горбань С.А., Резник Г.В. Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. N. 12. С. 1269-1272.
11. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.И., Гречко Л.Г., и др. Межд. конф. “Динамика и структура в физике и химии”. Харьков. 2009. С. 47-48.
12. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. – 363 с.
13. Ксенжек О.С. и др. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. Киев: Вища школа, 1983. – 240 с.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. – 253 с.
15. Тарасенко Ю.А., Евтушенко Н.Е., Клименко В.Е. и др. Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів. Всеукр. конф. з міжнарод. участю. ІХП ім. О.О.Чуйка НАН України. Київ. – 2008. С. 22-23.
16. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. – 424 с.
17. Антропов Л.И. Донченко М.И. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1973. Т. 2. С. 113-170.
18. Tarasenko Yu.A., Kopyl S.A., Lysenko A.A., Tomizuka I. Electrochemistry (Japan). 2002. V. 70. N. 5. P. 316-322.
19. Koryl S., Lapko V., Tarasenko Yu., Tomizuka I. J. Ion Exchange. (Japan). 2003. V. 14. P. 157-160.
20. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.–544 с.
21. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. – 512 с.
22. Резник Г.В., Тарасенко Ю.А. Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. N. 2. С. 160-165.
23. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. N. 3. С. 249-255.
24. Тарасенко Ю.А., Антонов С.П., Багреев А.А., Резник Г.В. Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. N. 11. С. 1179-1183.
25. Тарасенко Ю.А., Лапко В.Ф., Копыл С.А., Куць В.С. Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. N 9. С. 1663-1668.
26. Духно І.М., Лисенко А.О., Гоба В.Е., Тарасенко Ю.О. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2003. Вип. 9. С. 64-70.
27. Стрелко В. В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т., Пузий А.М. Укр. хим. журнал. 1984. Т. 50. N 1. С. 1157-1162.
28. Тарасенко Ю.А., Копыл С.А., Лапко В.Ф. и др. Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. С. 1780-1783.
29. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Укр.хим.журнал. 2003. Т. 69. N 3. С. 49-53.

30. Копыл С.А., Евтушенко Н.Е., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Укр. хим. журнал. 2004. Т. 70. N 3. С. 47-51.
31. Кокотов Ю.А., Золотарев И.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия. 1986. – 280 с.
32. Багреев А.А., Тарасенко Ю.А., Марданенко В.К., Потяженко И.А. Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. N 2. С. 260-274.
33. Хабалов В.В., Артемьев А.И., Гантман А.И., Глущенко В.Ю, Докл.АН СССР. 1989. Т. 306. N 5. С. 1177-1179.
34. Хабалов В.В. Автореф. дисс.... докт. хим. наук. Владивосток. 2003. 30 с.
35. Чирков Ю.Г., Пшеничников А.Г. Электрохимия. 1993. Т. 29. N 10. С. 1216-1220.
36. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Яцимирский В.К. Катализ и нефтехимия. 2003. N 11. С. 51-55.
37. Куць В.С., Герасимюк И.П., Тарасенко Ю.А. Химия, физика и технология поверхности. 2009. Вып.15. С. 25-36.

Поступила в редакцию 15 сентября 2009 г.

Ю. О. Тарасенко, И. П. Герасим'юк, Н. Е. Евтушенко, Г. О. Каленюк, В. Е. Клименко, В. С. Куць, В. Ф. Лапко, А. О. Лисенко. Адсорбційно-електрохімічне формування просторових структур у системі «активне вугілля - благородний метал».

Розглянуто особливості поведінки систем «активне вугілля - благородний метал», які зумовлені електрохімічною природою процесів, що відбуваються в них. Зокрема, показана можливість реалізації в таких системах двох типів стійких станів – відновлення іонів благородного металу на поверхні активованого вугілля та розчинення попередньо адсорбованого металу. Визначена принципова роль кисню як регулятора окисно-відновних процесів та стійких станів цих систем. Вивчена роль динаміки формування просторових структур в системах «активне вугілля - благородний метал» за допомогою управління розподілом металу по глибині вуглецевих гранул.

Yu. A. Tarasenko, I. P. Gerasymyuk, N. E. Evtushenko, G. O. Kaleniuk, V. E. Klimenko, V. S. Kuts, V. F. Lapko, A. O. Lysenko. Adsorption-electrochemical formation of spatial structures in «active carbon – noble metal» system.

The peculiarities of behaviour of «active carbon – noble metal» adsorbed systems caused by the electrochemical nature of processes in them are studied. In particular, the possibilities for realization of two types of stable systems, namely the noble metal ions reduction on the active carbon surface and the already precipitated metal diffusion, are shown. The principal role is pointed out for oxygen as regulator of Red/Ox-processes and stable states of such system. The dynamics of formation of spacious structures in «active carbon – noble metal» systems by regulation of metal distribution across the carbon granule's depth is also investigated.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).