ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2023, том 59, № 2, с. 145–148

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.138:540

ОБ ИЗВЛЕЧЕНИИ СЕРЕБРА И МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАВОДОРОЖЕННОГО ПАЛЛАДИЯ

© 2023 г. Б. Ф. Ляхов[1], В. А. Котенев[1, *]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

**e-mail: m-protect@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.
После доработки 02.01.2023 г.
Принята к публикации 10.01.2023 г.

Изучена степень извлечения серебра и меди из растворов их солей атомарным водородом, находящимся в Pd, а также условия их наиболее полного извлечения. Концентрация Ag^+ составляла 12.67 и 0.635 г/л, а Cu^{2+} – 1.145 и 1.527 г/л. Время нахождения Pd в растворе составляла 1 час. Электрохимическое наводораживание Pd проводилось в 1 М растворе NaOH при 30 мА/см^2 в течение 9 мин до полного насыщения водородом, при котором H: Pd составляло 0.73. Установлено, что система PdH обладает способностью эффективно извлекать серебро (и медь) со 100% выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру (по меди) растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd. Установлено, что химическое осаждение серебра на PdH сопровождается образованием у поверхности коллоидного серебра, которое может быть выделено из раствора. Главным условием этого является малое содержание водорода в образце (H : Pd < 0.3). Результатом этого является снижение скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец-раствор, а время существования коллоида возрастает.

Ключевые слова: палладий, водород, серебро, медь, раствор нитрата серебра, раствор сернокислой меди, осаждение

DOI: 10.31857/S004418562370016X, **EDN:** SYMBDQ

ВВЕДЕНИЕ

Для извлечения катионов металлов из водных растворов широко используются различные сорбенты [1–7], флотация или электрофлотация [8–11]. Эти способы используются также и для очистки сточных вод от примесей металлов. Технология извлечения катионов металлов зачастую многостадийна и для увеличения эффективности метода требуется подбор часто дорогих и дефицитных селективных сорбентов, коагулянтов, поверхностно-активных веществ, флотирующих агентов. Такие методы очистки часто требуют повторной очистки воды из-за ее засолевания. Кроме того, некоторые из известных методов очистки (электрофлотация, дистилляция) требуют значительной затраты электроэнергии [5].

Постоянный интерес к системам металл-водород охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем защиты окружающей среды [12–14]. Водород, введенный в металл, радикально изменяет его свойства [15]. Наблюдается изменение параметра кристаллической решетки, электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента диффузии для водорода, прочности и пластичности [16–19]. Среди переходных металлов наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает палладий, в котором может растворяться до 900 обьемов водорода на один обьем палладия. Растворение в этом металле водорода приводит к целому ряду аномальных явлений, имеющих практическое значение для решения проблемы защиты окружающей среды с помощью так называемых водородных технологий, когда в роли поглотителя катионов из водных сред используется наводороженный металл.

Ранее было показано, что на поверхности насыщенного водородом палладия (PdH) без наложения тока происходит осаждение катионов металлов Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+} и др. из растворов их солей [21, 22]. В этих работах доказано, что процесс выделения названных металлов идет по химико-каталитическому механизму. Установлено, что основное количество серебра и меди осаждается на поверхности PdH за первый час контакта PdH с раствором. На основании исследований было высказано предположение о возможности использования наводороженного палладия для извлечения и глубокой очистки растворов от Ag^+ и Cu^{2+}.

Целью настоящей работы была разработка нового способа извлечения серебра и меди из водных растворов различного происхождения более экологичного и экономичного, чем способы, основанные на введении в обрабатываемый раствор зачастую дорогих и дефицитных сорбентов, коагулянтов. Ставилась также задача установить степень извлечения катионов Ag^+ и Cu^{2+} из растворов их солей с различной концентрацией новым методом, а также условия их наиболее полного извлечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований в качестве образцов использовались пластинки, изготовленные из палладиевой фольги (толщина 50 мкм). Рабочая поверхность менялась от 2 до 20 $см^2$ в зависимости от объема раствора и концентрации ионов металла. Объем раствора изменялся от 5 до 20 мл. Концентрация Ag^+ составляла 12.67 и 0.635 г/л, а Cu^{2+} – 1.145 и 1.527 г/л. Время нахождения Pd в растворе составляла 1 час. Количество выделившегося металла оценивалось гравиметрически с помощью аналитических электронных весов (Acclab). Электрохимическое наводораживание Pd проводилось в 1 М растворе NaOH при 30 $мА/см^2$ в течение 9 мин. Расчет времени электролиза проводился по формуле $t = (H : Pd)\, Qm/IM$, где t – время электролиза для достижения определенного значения H : Pd, Q – количество электричества необходимое для выделения 1 г-ат водорода, m – масса Pd, I – ток наводораживания, М – г-ат Pd (106). После расчета добавляется 1 мин, т.к. при наводораживании от H : Pd = 0.68 до 0.73 не весь водород входит в Pd. Измерение количества водорода в Pd методом хроноамперометрии [23] подтвердило, что названные условия наводораживания являются оптимальными для полного насыщения Pd водородом. При этом соотношение H : Pd становилось равным 0.73. После наводораживания образец промывался дистиллированной водой и погружался в раствор $AgNO_3$ или $CuSO_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено в предыдущих наших исследованиях, восстановление ионов серебра и меди до металла на поверхности наводороженного Pd протекает по химико-каталитическому механизму [21, 22]. В основе таких реакций обычно лежит окисление восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, что обеспечивает сдвиг потенциала до значения восстановления ионов металла. Донором электронов является водород, диффундирующий к поверхности PdH из его объема за счет градиента концентрации, а ионы Ag^+ (или Cu^{2+}) при этом выполняют роль акцептора. Тогда на поверхности PdH в случае раствора $AgNO_3$ будет протекать реакция:

$$Ag^+ + Pd{-}H \rightarrow Ag{-}Pd + H^+(H_2O). \qquad (1)$$

Восстановление ионов металлов Ag^+ (Cu^{2+}) происходит на поверхности раздела Pd/осаждаемое покрытие металла. Когда покрытие достигает соответствующей толщины и становится беспористым, ионы металла не могут проникать к поверхности PdH, и осаждение металла прекращается. Из нитратных растворов независимо от их концентрации Ag выделяется за первые 0.5–1 ч нахождения в растворе $AgNO_3$, а затем скорость осаждения металла падает. Это имеет место в растворах, в которых количество ионов Ag^+ содержится больше, чем водорода в Pd. Оставшийся в Pd, покрытом металлическим покрытием, водород не уходит из системы PdH в течение нескольких недель. Это характерно как для осаждения серебра, так и меди [21]. Если количество водорода в Pd превосходит количество Ag^+ в растворе, осаждение серебра протекает с очень низкой скоростью, а поэтому система PdH должна глубоко очищать растворы от серебра. В этой связи представляют интерес разбавленные по серебру (меди) растворы. Как видно из табл. 1, степень извлечения серебра из нитратного раствора (0.635 г/л) существенно зависит от рабочей поверхности наводороженного палладия – поставщика электронов для восстановления ионов Ag^+. С увеличением рабочей поверхности PdH степень извлечения серебра растет и при 3.5 $см^2$ достигает 99%. Расчеты показывают, что в случае 99%-ного извлечения (5-ая графа в табл. 1) в палладии содержится 8.6×10^{20} атомов водорода. При этом на PdH выделилось 3.3×10^{19} атомов серебра, т.е. намного меньше, чем находящихся в Pd атомов водорода.

Такая же зависимость наблюдается и для раствора, содержащего 12.69 мг Ag в 10 мл (табл. 2). Однако в этом случае поверхность PdH для 100% извлечения Ag должна быть увеличена до 16 $см^2$.

Для растворов серебра, например, 25.5 в 20 мл, степень извлечения может даже превышать 100% за счет образования коллоидного серебра, включающегося в покрытие. Исследования показали, что в растворах с низкой концентрацией Ag (0.65–1.27 г/л) скорость осаждение Ag мала, изменение pH происходит постепенно от 6 до 3–4, и коллоид можно визуально наблюдать в течение ~10–15 мин. Это явление характерно для образцов независимо от концентрации водорода в Pd. Обильная коллоидная фаза быстро растворяется. Известно, что специфическим химическим свойством серебра является его способность легко образовывать коллоидное серебро в растворе при восстановлении соединений серебра или при диспергировании компактного серебра [24].

Таблица 1. Влияние площади наводороженного палладия на степень извлечения Ag из 10 мл раствора $AgNO_3$, содержащего 6.35 мг Ag. Время нахождения образца в растворе 1 ч

Площадь образца, $см^2$	Количество выделившегося Ag, мг	Степень извлечения Ag, %
1.5	2.73	43
2.0	3.3	52
2.5	4.5	71
3.0	5.4	85
3.5	6.3	99

Таблица 2. Влияние площади наводороженного палладия на степень извлечения Cu из раствора $CuSO_4$. Время нахождения образца в растворе 1 ч

Концентрация Cu, г/л	Объем пробы, мл	Содержание Cu в пробе, мг	Площадь образца, $см^2$	Количество выделившегося Cu, мг	Степень извлечения Cu, %
1.145	2	2.29	1.5	1.95	84
1.145	2	2.29	2.0	2.1	91
1.527	2	3.05	1.5	1.25	41
1.527	2	3.05	2.0	2.4	79
1.527	10	15.27	13	9.0	59
1.527	10	15.27	18	15.2	100
1.527	20	30.54	25	30.0	98

Таким образом, установлено, что система PdH обладает способностью извлекать серебро со 100% выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd. Если же содержание водорода в образце мало (H : Pd < 0.3), то, вероятно, за счет снижения скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец-раствор, время существования коллоида возрастет до нескольких десятков минут, и коллоид может быть выделен из раствора. Коллоидное серебро может представлять интерес в качестве антисептической добавки в биологии, медицинской и косметической областях.

Описанные закономерности характерны и для разбавленных сульфатных растворов меднения. В табл. 2 представлены результаты по степени из влечения меди разной концентрации ионов Cu^{2+}. Видно, что при достаточной величине рабочей поверхности можно практически полностью извлечь (90–100%) медь из разбавленного раствора меднения, когда количество водорода в Pd превосходит количество Cu^{2+} в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что система PdH обладает способностью извлекать серебро (и медь) со 100% выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру (по меди) растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd.

Установлено, что химическое осаждение серебра на PdH сопровождается образованием у поверхности коллоидного серебра, которое может быть выделено из раствора. Главным условием этого является малое содержание водорода в образце (H : Pd < 0.3). Результатом этого будет снижение скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец–раствор, а время существования коллоида возрастет.

Описанный способ извлечения серебра и меди из водных растворов различного происхождения в некоторых случаях является более экологичным и экономичным, чем способы, основанные на введении в обрабатываемый раствор зачастую дорогих и дефицитных сорбентов, коагулянтов. Описанный метод позволяет извлекать серебро и медь из труднодоступных водных источников, благодаря простоте исполнения и малой затрате электроэнергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фуфаева А., Никифорова Т.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 163.

2. *Rafizadeh M., Samadani Langeroodi N., Khalafi M.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 3. P. 445.
3. *Оборина Е.Н., Адамович С.Н.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 625.
4. *Золотов Ю.А. и др.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука, 2007. 320 с.
5. *Смирнова В.В., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И.* // Современные технологии в стоительстве. Теория и практика. 2018. Т. 2. С. 405.
6. *Долина Л.Ф.* Современные техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск.: Континент, 2008. 254 с.
7. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. С. 1547.
8. *Колесников В.А., Павлов Д.В.* // Успехи в химии и в химической технологии. 2007. Т. 21. № 9. С. 31.
9. *Ласкорин Б.Н., Плаксина Л.Д.* Физико-химические основы флотации. М.: Наука, 1983. 224 с.
10. *Колосникова О.Ю., Матвеева Е.В., Канделаки Г.И., Колесников В.А.* // Успехи в химии и в химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 37.
11. *Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Перфильева А.В.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 598.
12. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 33.
13. *Lyakhov B.F., Kotenev V.A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 3. P. 633.
14. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 556.
15. Водород в металлах / Под ред. Алефельда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981.
16. *Schirber J.E., Morosin B.* // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 117.
17. *Lomovskoi V.A., Lyakhov B.F., Lomovskaya N.Yu., Bellyaev E.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 3. P. 375.
18. *Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 450.
19. *Бардышев И.И., Ляхов Б.Ф., Полукаров Ю.М., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 550.
20. *Pluzhnikova T.N., Fedorov V.A., Balybin D.V., Berezner A.D., Fedotov D.Y., Mikhlin Y.L.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 6. P. 1235–1241.
21. *Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Пуряева Т.П., Чернышев В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 645.
22. *Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Ляхов Б.Ф., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Чернышев В.В., Ширяев А.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 248.
23. *Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю.* // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 506.
24. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М., 1975.