

УДК 621.35; 669.2.018.674

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ НИТЕВИДНЫХ СВИНЦОВЫХ ГУБОК

© 2014 г. М.И. Наторхин, А.П. Гаршин, А.В. Бобыль, В.Н. Нараев,
Д.В. Агафонов, Р.В. Сибиряков

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ)
Физико-технический институт (ФТИ) им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) (СПбГТИ (ТУ))

Статья поступила в редакцию 26.06.2012 г., подписана в печать 21.08.2012 г.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований образования из хлоридных растворов наноструктурных нитевидных свинцовых губок. Установлено, что такая губка с толщиной нитей порядка 100 нм представляет собой структуру, состоящую из конгломератов свинца (размером 2–5 нм), стабилизированную водородом. Показано, что фрагменты нитевидной структуры свинца сохраняются в твердом состоянии достаточно продолжительное время.

Ключевые слова: нитевидные свинцовые губки, цементация из хлоридных растворов, новые наноматериалы.

The results of experimental and theoretical researches of nanostructural filamentary lead sponge formation from chloride solutions are presented. It is established that such sponge with filament width of approximately 100 nm represents the hydrogen stabilized structure consisting of lead conglomerates (2-5 nm in size). The lead filamentary structure fragments are shown to remain unchanged in solid state for enough long time.

Key words: filamentary lead sponge, carburization from chloride solutions, new nanomaterials.

Получение и исследование новых наноматериалов является одной из перспективных задач нашего времени, так как подобные материалы могут обладать специфическими свойствами с возможностью достигать эффектов, недоступных для обычных традиционных веществ. Так, ранее полученная нами наноструктурированная (нитевидная) свинцовая губка [1] имела огромную поверхность, что позволяло применять ее для очистки концентрированных хлоридных растворов от серебра и меди,

поскольку за счет значительной поверхности губки процесс цементации на нее металлов проходил гораздо эффективнее и быстрее. Также было показано, что значительное ускорение данного процесса обеспечивается реализацией двухканального механизма осаждения — непосредственно цементацией на предельном токе и адсорбцией на поверхности губки [2]. В обоих случаях решающую роль имеет увеличение поверхности губки, на которой затем осаждаются металлы.

Наторхин М.И. – науч. сотр. кафедры общей физики СПбГПУ (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). Тел.: (812) 324-03-39. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

Гаршин А.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры физики и методов математического моделирования в механике СПбГПУ. Тел.: (812) 324-03-39. E-mail: apgarshin@gmail.com.

Бобыль А.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотр. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26). Тел. (812) 292-71-73. E-mail: boby1@theory.ioffe.ru.

Нараев В.Н. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологий электрохимических производств, проректор по развитию и корпоративным связям СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: via4eslav.nikolaevich@yandex.ru.

Агафонов Д.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры СПбГТИ (ТУ). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: phti@liti-gti.ru.

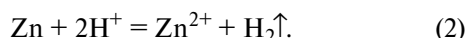
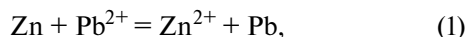
Сибиряков Р.В. – инженер той же кафедры СПбГТИ (ТУ). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: phti@liti-gti.ru.

Цель данной работы — исследование структуры и механизма образования высокопористых свинцовых губок.

Было установлено, что свинцовая губка с высококоразвитой поверхностью может быть получена при введении в концентрированный хлоридный раствор, содержащий ионы свинца, цинковой пыли, активированной в 1–5 %-ном растворе HCl. При этом на поверхности раствора практически мгновенно возникает структурированная свинцовая губка. Свинец не успевает сформировать обычную для него гранецентрированную кубическую решетку и выпадает в виде нитевидной губки. Движущие силы цементации и плотности тока на мелких частицах цинка при этом достаточно высоки. Склонность свинца к образованию свинцовых дендритов, растущих на участках с высоким градиентом потенциала, также отмечена исследователями [3].

Свинцовая губка, возникающая при цементации свинца активированным цинком, в первый момент времени занимает от 2/3 до 4/5 объема реактора (рис. 1) и уже в этот момент обладает внутренней структурой, т.е. мельчайшие частички свинца соединяются между собой в нити и в сетку (рис. 2). По этой причине губка существует не как хаотичный набор частичек, а как цельное наноструктурное образование. Предоставленная сама себе (без перемешивания) губка способна «висеть» от 5 до 10 мин в объеме раствора, а затем — под действием силы тяжести — она опускается на дно реактора. Таким образом, формирование свинцовой губки включает три стадии: появление зародышей (микрочастиц свинца); структурирование образовавшихся частиц в нитевидные цепочки, переплетенные друг с другом; сжатие губки и осаждение ее на дно реактора.

Высокая плавучесть свинцовой губки объясняется ее «наводороженностью» в первые моменты существования и, возможно, сохранением объемной структуры. Наличие водорода в момент образования свинцовой губки вызвано протеканием на цинке параллельной реакции выделения водорода:



В традиционном гидрометаллургическом производстве [4] прием освинцовывания цинка при цементации благородных металлов используется как раз для того, чтобы снизить количество выделяемого водорода (так как на свинце перенапряжение

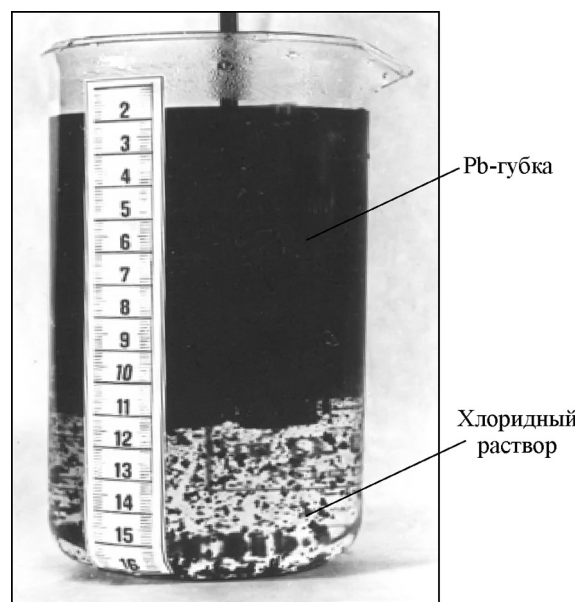


Рис. 1. Вид свинцовой губки в момент ее образования

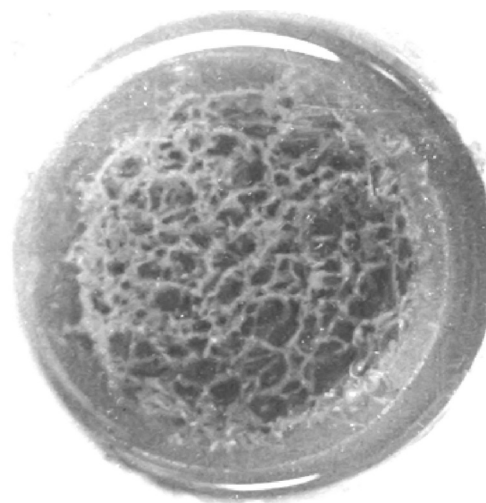


Рис. 2. Структура свинцовой губки через 30 с после образования, состоящая из переплетенных друг с другом свинцовых нитей

выделения водорода значительно выше, чем на цинке) [5]. В нашем случае, при образовании свинцовой губки, основное количество водорода выделяется в начальный момент времени, пока поверхность цинка не закрыта свинцом.

С другой стороны, присутствие водорода стабилизирует губку как коллоидную систему (предотвращая слипание частиц). В нашем случае наличие водорода в момент образования структурированной свинцовой губки целесообразно для получения высококоразвитой поверхности.

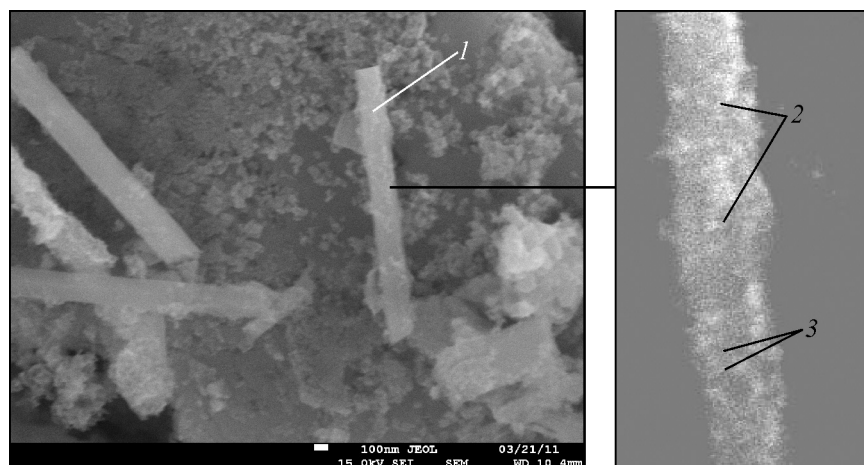


Рис. 3. Структура свинцовой губки под электронным микроскопом
Правый фрагмент показывает свинцовую нить при 4-кратном увеличении
1 – свинцовая нить, 2 – частицы свинца, 3 – круглые отверстия (следы от пузырьков водорода)

При исследовании свинцовой губки с помощью электронного микроскопа были обнаружены многочисленные фрагменты нитевидных структур, которые (при большом увеличении) состояли из множества частичек свинца, слипшихся друг с другом уже после их образования (рис. 3). Изучение образцов свинцовых губок, взятых в определенный момент проведения процесса, многократно промытых в горячей 1 %-ной HCl, дистиллированной воде при температуре кипения и абсолютном этиловом спирте, а затем высушенных над силикагелем, проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F при напряжении 2–15 кВ.

Следует отметить, что скелетные формы (кристаллические дендриты) хорошо известны в минералогии [6], и их образование связывалось с коллоидными процессами и кристаллизацией быстро растущих минералов в вязкой коллоидной массе. Так, в природе существует «скелетный галенит», стабилизирующийся после образования цинковой обманкой, пиритом или силикатными минералами [7]. В случае концентрированных хлоридных растворов, обеспечивающих высокую растворимость свинца за счет образования устойчивых хлоридных комплексов [8], мы также имеем дело со значительной вязкостью таких растворов.

В случае структурированной нитевидной свинцовой губки прослеживается та же аналогия: создание губки происходит в достаточно вязкой системе концентрированного хлоридного раствора. В то же время скорость роста настолько велика, что кристаллические формы не образуются — свинец выделя-

ется в виде небольших аморфных конгломератов размером 2–5 нм, которые затем сцепляются друг с другом. Правильная нитевидная форма свинцовых нитей объясняется тем, что их рост происходит по направлению градиента потенциала: частицы свинца присоединяются в точках наибольшего потенциала — на концах нитей. Обращает на себя внимание тот факт, что поверхность свинцовой нити вся пронизана круглыми отверстиями (см. темные участки на выделенном фрагменте на рис. 3) с практически одинаковым размером 2 нм. Постоянный диаметр отверстий, а также их круглая

форма позволяют предположить, что в момент образования свинцовой нити в них находились пузырьки водорода, обеспечивающие стабилизацию нитевидного скелета и его плавучесть в растворе. Для проверки данного факта было исследовано попутное выделение водорода, образующегося при взаимодействии Zn с HCl, и установлено, что основное его количество выделяется в первые 10–15 мин существования свинцовой губки (рис. 4). В дальнейшем свинцовая губка начинает самопроизвольно сжиматься.

Структурированная (нитевидная) свинцовая губка, стабилизированная водородом, способна существовать весьма непродолжительное время (3–5 мин). Спустя 3–5 мин после образования происходит постепенное выделение водорода из

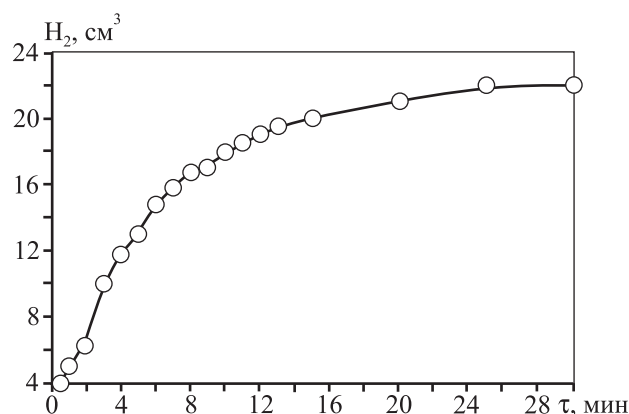


Рис. 4. Выделение водорода при формировании свинцовой губки из 500 см³ модельного раствора при введении 700 мг Zn

губки в виде газа, после чего она самопроизвольно сжимается и ее поверхность резко уменьшается. В ходе исследований цементации на поверхность губки благородных металлов было установлено [9], что наиболее эффективно данный процесс протекает при $t = 50 \div 60$ °С (при более низких температурах поверхность губки частично пассивируется малорастворимыми солями, а при более высоких — наблюдаются преждевременное выделение водорода из губки и, как следствие, ее преждевременное сжатие). Сжимающаяся губка способна поглощать внутрь себя находящиеся при этом в растворе компоненты.

Таким образом, высокоразвитые структурированные свинцовые губки могут с успехом использоваться для эффективной очистки растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная структурированная свинцовая губка представляет собой наноскелетную структуру, состоящую из конгломератов свинца размером 2—5 нм (стабилизированных пузырьками водорода, образовавшегося при растворении цинка в кислоте), связанных между собой в длинные нити толщиной ~100 нм (см. рис. 2, 3). Хотя цельная структура существует порядка 15 мин, фрагменты свинцовых нитей, взятые сразу после образования, промытые и высушенные, могут сохраняться достаточно долго.

С помощью структурированных свинцовых губок возможно проводить достаточно полную очис-

тку растворов от цветных металлов. Кроме того, в отличие от обычного металлического свинца кубической сингонии, свинцовые губки значительно быстрее растворяются в HCl (за 10—15 мин, в то время как плавленный свинец растворяется часами).

Обнаруженная наноразмерность нитевидных структур свинцовых губок может послужить предметом дальнейших применений и исследований.

Работа частично поддерживается в рамках госконтракта № 16.526.12.6017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2399687 (РФ). Способ извлечения серебра из концентрированных хлоридных растворов / М.И. Наторхин, А.П. Гаршин. 2010.
2. Наторхин М.И. // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2010. № 2-3(100). С. 158.
3. Liaw H.M., Faust Jr. J.W. // J. Cryst. Growth. 1973. Vol. 18, № 3. P. 250.
4. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат Ф. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1987.
5. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
6. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеоллиздат, 1950.
8. Наторхин М.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2003. № 4. С. 17.
9. Наторхин М.И. // Там же. 2002. № 2. С. 14.