

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

Жәнібек Айбек Нұрбекұлы

Серік Ернұр Нұралыұлы

Изучение влияния янтарной кислоты на электролитическое осаждение меди из
сульфатных растворов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В070900 – Металлургия

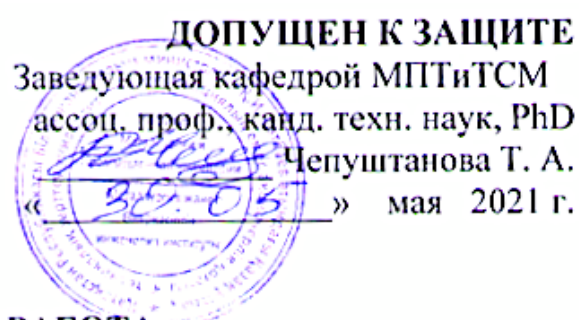
Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: Изучение влияния янтарной кислоты на электролитическое осаждение
меди из сульфатных растворов

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнили:

Жәнібек А.Н.
Серік Е.Н.

Научный руководитель
ассистент-профессор, канд. техн. наук

 Усольцева Г.А.
“30” мая 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

5B070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD
Чепуштанова Т. А.
«05» 01 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающимся Жәнібек Айбеку Нұрбекұлы и Серік Ернұру Нұралыұлы:

Тема: Изучение влияния янтарной кислоты на электролитическое осаждение меди из сульфатных растворов.

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131-б от «24» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной работы «26» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: рекомендуемая литература по электроосаждению меди, сульфат меди, янтарная кислота, методика выполнения анализа водных растворов на содержание меди.

Краткое содержание дипломной работы:

а) современное состояние получения медного порошка методом электролитического осаждения;

б) экспериментальная часть, в которой показать влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка;

в) экономическая часть, в которой оценить затраты на выполнение дипломной работы;

г) раздел по безопасности и охране труда, в котором отразить вредные и опасные факторы, оказывающие воздействие на человека.

Перечень графического материала (сточным указанием обязательных чертежей): представить презентацию на 15 слайдах

Рекомендуемая основная литература: из 30 наименований

ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	12.02.2021 г.	
Критический анализ литературных данных	27.02.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	11.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	18.05.2021 г.	
Нормоконтроль	20.05.2021 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	27.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	30.05.2021 г.	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	02.06.2021 г.	

Научный руководитель


подпись

Усольцева Г.А.

Задания приняли к исполнению обучающиеся




Жәнібек А.Н.,

Серік Е.Н.

Дата

«10» января 2021 г.

АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, 4 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Дипломдық жұмыс 60 беттен тұрады, 22 сурет, 13 кесте және 34 әдебиет көзі бар.

Диссертацияның мақсаты-сульфат электролитінен мыс ұнтағын электрмен тұндыру процесіне сукцин қышқылының әсерін анықтау.

Зерттеу нысандары: құрамында мыс бар электролит, мыс ұнтағын электрмен тұндыру процесі және алынған электролиттік мыс ұнтағы.

Жұмыста мыс ұнтағын отырғызу процесін және сукцин қышқылы электролитінің құрамына қоспалардың әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Мыс бар электролиттің құрамына сукцин қышқылын енгізу ток шығынын азайтады және алынған мыс ұнтағын ықшам электролиттік мыс алынғанға дейін ұнтақтауға ықпал етеді.

Алынған нәтижелер сукцин қышқылы мыстың электрлік тұндыру процесінде ұсақ мыс ұнтақтары мен ықшам мыс алу үшін қолданыла алады деп айтуға мүмкіндік береді.

Дипломдық жұмыста электролиз және химиялық реактивтерді пайдалану кезіндегі зияндар мен қауіптерді талдау келтірілген, зерттеулерді орындау шығындарын есептеу орындалған.

АННОТАЦИЯ

Настоящая дипломная работа состоит из задания, введения, 4 разделов и заключения. Дипломная работа изложена на 60 страницах, содержит 22 рисунка, 13 таблиц и 34 источника литературы.

Целью дипломной работы является установление влияния янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка из сульфатного электролита.

Объекты исследований: медьсодержащий электролит, процесс электроосаждения медного порошка и получаемый электролитический медный порошок.

В работе приведены результаты исследований по изучению процесса электроосаждения медного порошка и влиянию на него добавки в состав электролита янтарной кислоты. Показано, что введение янтарной кислоты в состав медьсодержащего электролита уменьшает выход по току и способствует измельчению получаемого медного порошка вплоть до получения компактной электролитической меди.

Полученные результаты позволяют утверждать, что янтарная кислота может быть использована в процессе электроосаждения меди для получения мелкодисперсных медных порошков и компактной меди.

В дипломной работе приведен анализ вредностей и опасностей при электролизе и использовании химических реактивов, выполнены расчет затрат на выполнение исследований.

ANNOTATION

This thesis consists of an assignment, an introduction, 4 sections and a conclusion. Thesis is presented on 60 pages, contains 22 figures, 13 tables and 34 sources of literature.

The aim of the thesis is to establish the effect of succinic acid on the process of electrodeposition of copper powder from sulfate electrolyte.

Objects of research: copper-containing electrolyte, the process of electrodeposition of copper powder and the resulting electrolytic copper powder.

The paper presents the results of studies on the study of the process of electrodeposition of copper powder and the effect of the addition of succinic acid to the electrolyte composition on it. It is shown that the introduction of succinic acid into the composition of the copper-containing electrolyte reduces the current efficiency and facilitates the grinding of the resulting copper powder up to the production of compact electrolytic copper.

The results obtained allow us to assert that succinic acid can be used in the process of copper electrodeposition to obtain fine copper powders and compact copper.

In the thesis, an analysis of the hazards and dangers in electrolysis and the use of chemical reagents is given, and the cost of research is calculated.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературных данных	11
1.1	Месторождения, запасы и производство меди в Республике Казахстан	11
1.2	Химические свойства меди и ее соединений	13
1.3	Методы получения порошковой меди	16
1.3.1	Физико-химические методы получения порошковой меди	16
1.3.2	Механические методы получения порошковой меди	21
1.4	Практика получения электролитических медных порошков	21
1.5	Применение меди и медных порошков	26
2	Экспериментальная часть	28
2.1	Материалы и реагенты	28
2.2	Методика выполнения исследований	30
2.3	Электролитическое получение медного порошка из модельных сернокислых медьсодержащих растворов	33
2.4	Влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка из сульфатных электролитов	38
2.5	Изучение структуры получаемого медного порошка	43
3	Экономическая часть	47
4	Безопасность и охрана труда	52
4.1	Организация безопасной работы в лаборатории	52
4.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов	52
4.3	Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	54
	Заключение	56
	Список использованной литературы	58

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В настоящее время Республика Казахстан идет по пути становления и развития отраслей мобильных и мультимедийных, нано- и космических технологий, робототехники, генной инженерии, поиска и открытия энергии будущего, по пути индустриализации, цифровизации и инноваций [1]. Достижение этих целей невозможно без создания новых композиционных и порошковых материалов, производство которых в настоящее время в Республике Казахстан развито недостаточно, хотя во всем мире порошковая металлургия продолжает активно развиваться.

К числу востребованных порошковых металлов относится медный порошок, который получают различными методами, одним из которых является электролитический метод. Известно, что на процесс электроосаждения и свойства получаемого медного порошка оказывают влияние не только технологические факторы, но внесение в состав электролита поверхностно-активных веществ и ингибиторов. К таким веществам относятся, в частности, органические кислоты, спирты, кетоны, ароматические соединения, органические основания и соли. Эти соединения, благодаря своим поверхностно-активным свойствам, а также возможности образования комплексных соединений с медью, способствуют изменению поверхностных свойств кристаллических зародышей, что способствует достижению требуемой дисперсности и формы зерен получаемого порошка [2-4].

Цель дипломной работы – установление влияния янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка из сульфатного электролита.

Основные задачи работы:

- ознакомиться и провести анализ литературы по электроосаждению медного порошка и влиянию на процесс добавок органических веществ;
- освоить методику электроосаждения медного порошка и методы анализа водного раствора на содержание в нем меди;
- изучить влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка;
- выполнить сравнительный анализ процессов электроосаждения меди из модельного медьсодержащего электролита и электролита, в состав которого введена янтарная кислота;
- изучить отдельные свойства получаемого медного порошка, такие как химический и гранулометрический состав, форма зерен, электропроводность;
- произвести расчет затрат на выполнение дипломной работы;
- выполнить анализ вредностей и опасностей при выполнении дипломной работы, показать методы организации безопасной работы и охраны труда в КазННТУ им. К.И. Сатпаева.

Актуальность дипломной работы заключается в том, что существует потребность в мелкодисперсном медном порошке как материале для создания

композитов и специальных материалов, в то время как в Республике Казахстан медный порошок в настоящее время не производится.

Научная новизна работы состоит в том, что установлено влияние янтарной кислоты на протекание электроосаждения медного порошка и его свойства, заключающееся в том, что ее присутствие в электролите способствует изменению структуры медного порошка и его измельчению, что происходит вследствие экранирования активных центров кристаллизации меди молекулами янтарной кислоты.

Теоретическая и методологическая основы работы. Выполнение исследований основано на теоретических знаниях о процессе электролитического осаждения меди и методиках анализа водных растворов на содержание в них меди и методов контроля качества получаемого медного порошка. При выполнении работы использовали следующие методы физико-химического и химического анализа:

- объемное йодометрическое титрование меди;
- метод электронной микроскопии;
- гранулометрический метод анализа;
- метод определения электропроводности получаемого медного порошка.

Практическая база выполнения дипломной работы:

– дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института промышленной инженерии и металлургии КазННТУ имени К.И. Сатпаева;

– анализ литературы выполнялся с использованием научно-технического библиотечного фонда КазННТУ имени К.И. Сатпаева и интернет-ресурсов;

– электронно-микроскопический анализ медного порошка производился в КазНУ им. Аль-Фараби.

Для изучения процесса электроосаждения медного порошка имелись все необходимые реагенты, материалы и оборудование для проведения и контроля процесса электроосаждения меди и медного порошка.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы является необходимым, так как полученные результаты могут быть полезны в ходе дальнейших исследований по получению электролитического медного порошка требуемого качества.

1 Критический анализ литературных данных

1.1 Месторождения, запасы и производство меди в Республике Казахстан

Медь, Cu: латинское слово Cuprum происходит от названия острова Кипр, на котором добывали медную руду в древности. Cu – химический элемент I группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 29, атомная масса 63,546. Природная медь состоит из двух стабильных изотопов ^{63}Cu (69,09 %) и ^{65}Cu (30,91 %). Медь – простое вещество, представляющее собой пластичный переходный металл золотисто-розового цвета (розового цвета при отсутствии оксидной плёнки) и с давних пор широко используемое человеком из-за сравнительной доступности для получения из руды и малой температуры плавления [5].

Как и многие природные ресурсы, медь довольно хорошо распространена на Земле (кларк меди – $4,7 \cdot 10^{-3}$ % по массе). В основных горных породах среднее содержание меди составляет около 10^{-2} масс. %.

Медь вместе с никелем, свинцом, цинком и оловом образует группу тяжелых цветных металлов. Известно свыше 170 минералов меди, но промышленное значение имеют не более 17, причем основные минералы сульфидных медьсодержащих руд – халькопирит (CuFeS_2) и халькозин (Cu_2S). Второстепенное значение имеют сульфосоли (блеклые руды). В зоне окисления медных сульфидных месторождений образуются азурит и малахит.

Содержание меди в рудах в среднем составляет только 0,6 %. Наиболее широко используемые руды, в которых содержится от 0,4 % до 1,0 % меди, – сульфидные. Экономически выгодна в настоящее время добыча и переработка только малой части запасов меди в мире [6].

В мировой медной индустрии Республика Казахстан занимает по запасам меди 11 место. По подтвержденным запасам меди Казахстан занимает в мире 4 место после Чили, Индонезии и США. По среднему содержанию меди в рудах (0,44 %) из 88 стран занимает 75 место. Текущие запасы меди в Казахстане составляют более 41 млн тонн, что составляет около 5 % всех мировых запасов. Балансовые запасы меди в Республике Казахстан распределены территориально следующим образом: Восточно-Казахстанская область – 47 %, Карагандинская – 27 %, Павлодарская – 13 %, Алматинская – 6 %, Актюбинская – 4 %, Жамбылская – 2 %, Костанайская – 1 %, Туркестанская области – 1 % [6].

Всего на территории Казахстана разведано более 90 месторождений меди. Среди них уникальное по запасам и набору полезных ископаемых месторождение Жезказган, являющееся самым крупным объектом сырьевой базы меднорудной промышленности республики. К крупным относятся месторождения Конырат, Актогай, Айдарлы, Жаман Айбат, Бозшаколь, Коксай, Каскармыс, Самарское. Выявлено собственно меднорудных 30, остальные относятся к комплексным, медьсодержащим [6, 7].

Добычей и обогащением медной руды в ВКО и Павлодарской области занимаются горно-обогатительные фабрики группы KAZMinerals (рудники открытого типа Бозшаколь в Павлодарской области и Актогай в Восточно-Казахстанской области, три подземных рудника в Восточном Казахстане, Актогайская и Бозымчакская горно-обогатительные фабрики и т. д.). В Карагандинской области работают такие крупные компании, как, например, «Карагандацветмет» (филиал ТОО «Корпорация Казахмыс»), ТОО «Saryarka Resources Capital», ТОО «Теректинский горно-обогатительный комбинат» (филиалы ТОО «Алтай полиметаллы») [6].

Ведущие регионы в производстве рафинированной меди – Карагандинская область (76 % от общего производства в стране) и ВКО (21 %). В Карагандинской области работает «Казахмыс» – в Караганде, Сатпаеве, Жезказгане и Балхаше действуют около сорока промышленных объектов компании. Основное производство сконцентрировано в двух регионах: 84,5 % всей меди и сплавов было выпущено в Карагандинской области, 13,6 % – в Восточно-Казахстанской [6].

В январе 2020 года в Казахстане добыли 10,7 млн. т медных руд – на 30 % больше, чем в январе 2019 года. Добыча медно-цинковых руд достигла уже 549,3 тыс. т. Медных концентратов добыли 1,16 млн. т, меди в медном концентрате – 40,2 тыс. т. За январь 2020 года казахстанские компании произвели 41,44 тыс. т необработанной меди, сплавов и лигатур (из них рафинированной нелегированной меди – 41,25 тыс. т [6, 8].

Основные производители меди в Казахстане в настоящее время – ТОО «Корпорация Казахмыс» (рисунок 1) и корпорация KAZ Minerals PLC (рисунок 2) [8].



Рисунок 1 – Структура ТОО «Корпорация Казахмыс»

ТОО «Корпорация Казахмыс» располагается в Карагандинской области. По сообщению компании в 2019 году добыто 30,7 млн. т руды. Среднее содержание меди в переработанной руде составило 0,94 %, при плановых 0,9 %. Объем выпущенной рафинированной меди составил 245,9 тыс. т, превысив плановые показатели на 1,05 тыс. т [6].

Основу бизнеса KAZ Minerals составляют два крупных проекта, которые именуются проектами роста. Это месторождения Бозшаколь и Актогай, разработку которых правительство Казахстана считает крупнейшей индустриальной стройкой страны за последние 50 лет.



Рисунок 2 – Структура корпорации KAZ Minerals PLC

Месторождения представляют собой карьеры, из которых открытым способом извлекается руда. Огромное количество самой руды и низкие издержки по добыче компенсируют низкое содержание меди в горной породе.

Запасы Бозшаколя оцениваются в 992 млн. т. Содержание меди в руде составляет в среднем около 0,36 %. По расчетам, месторождение позволит добывать ежегодно около 100 тыс. т меди на протяжении 10 лет.

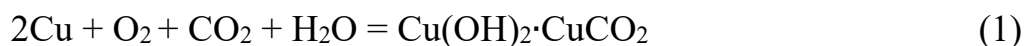
Запасы Актогая составляют 1604 млн. т минеральных ресурсов с еще меньшим содержанием меди – 0,33 %. Объемы добычи сейчас составляют около 146 тыс. т меди в год. Но уже в 2021 году предполагается удвоить этот показатель. Предполагаемый срок эксплуатации месторождения – около 25 лет (включая проект расширения) [8].

1.2 Химические свойства меди и ее соединений

Медь по свойствам несколько сходна с металлами третьего периода – кобальтом, никелем и последующим цинком, но отличается от них присутствием на внешней оболочке атома s-электрона: $1s^2 2s^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Эта особенность объясняет наличие трех степеней окисления, причем:

- соединения Cu (III) – сильные окислители, образование их возможно только в особых условиях;
- соединения Cu (II) устойчивы при низких температурах;
- соединения Cu (I) устойчивы при сравнительно высоких температурах.

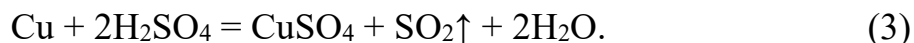
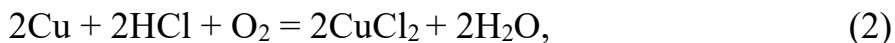
В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Чистая пресная вода и сухой воздух практически не вызывают окисления меди, но на воздухе она покрывается пленкой зеленого цвета, что происходит благодаря присутствию в составе воздуха углекислого газа, и протекает по реакции [9]:



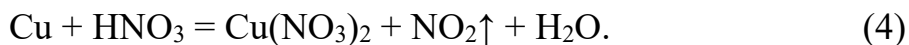
Ниже 200 °С с сухим воздухом медь не взаимодействует, так как образующаяся на ее поверхности тончайшая пленка оксидов, придающая ее поверхности более темный цвет, служит защитой от дальнейшего окисления. При нагревании меди на воздухе происходит ее поверхностное окисление:

- ниже 375 °С образуется CuO;
- выше 375 °С – двухслойная окалина, в поверхностном слое которой находится CuO, во внутреннем – Cu₂O.

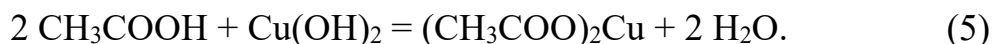
Незначительное влияние на химическую стойкость меди оказывают сухие газы, ряд органических кислот, спирты и фенольные смолы, к углероду медь пассивна, достаточно устойчива в морской воде. При отсутствии окислителей на медь не действуют разбавленные серная и соляная кислоты. Продувание воздуха через горячие растворы этих кислот способствует растворению меди с образованием соответствующих солей – сульфата (CuSO₄) и хлорида меди (CuCl₂) по реакциям:



Азотная кислота, являясь сама по себе сильным окислителем, растворяет медь с образованием нитрата Cu(NO₃)₂:

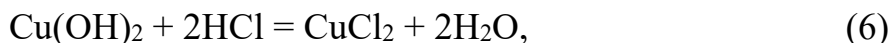


При взаимодействии меди и ее соединений с уксусной кислотой образуется основной ацетат меди – ядовитая ярь-медянка, например, по реакции:



Взаимодействие меди с азотной кислотой является качественной реакцией, так например, при проверке наличия меди в сплавах окрашивание кислоты в сине-зеленый цвет указывает на присутствие в сплаве меди. Медь плохо сопротивляется действию аммиака, аммиачных солей и щелочных цианистых соединений. Коррозию меди вызывают хлористый аммоний и окисляющие минеральные кислоты.

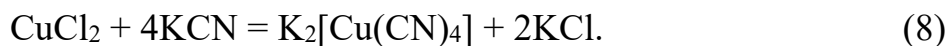
Оксид меди (CuO) и гидроксид меди (Cu(OH)₂) довольно устойчивы. Гидроксид меди (II) – труднорастворимое в воде вещество голубого цвета – амфотерен, растворяется в кислотах и в концентрированных щелочах, при нагревании разлагается, образуя оксид меди (II) черного цвета:



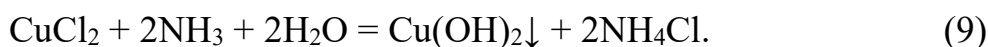


При нагреве на поверхности металла также образуется черный налет оксида меди CuO.

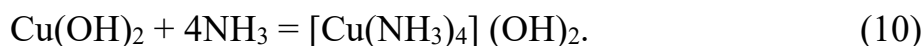
Для ионов Cu^{2+} характерно образование комплексных соединений, например $\text{K}_2[\text{Cu(CN)}_4]$ – тетрацианокупрат (II) калия:



Из других комплексных соединений меди (II) следует отметить соединения с аммиаком. Если к раствору хлорида меди (II) прилить небольшое количество раствора аммиака, то выпадает осадок гидроксида меди (II):

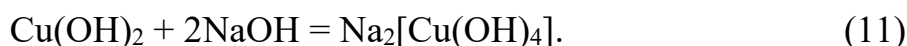


Если же добавить избыток аммиака, то гидроксид растворяется с образованием комплексного соединения темно-синей окраски, характерной для аммиачного комплекса меди:

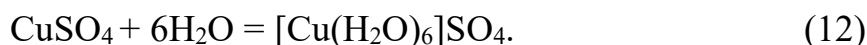


Эта реакция является качественной на ион меди (II).

Растворимость гидроксида меди (II) в щелочах также связана с образованием комплексных соединений:



Образованием комплексных соединений объясняется цвет растворов солей меди (II). Так, при растворении безводного сульфата меди (II) – вещества белого цвета – происходит химическое взаимодействие ионов соли с водой, и образуются так называемые аквакомплексы меди, имеющие голубую окраску:



Соединения меди (III), например Cu_2O_3 или KCuO_2 встречаются редко, они малоустойчивы. Устойчивость соединений меди (I) выше, однако и они в водных растворах легко подвергаются разложению. Одно из немногих соединений трехвалентной меди – Cu_2O_3 , красный порошок, разлагающийся при 100 °C [9].

К важнейшим солям меди относятся:

– сульфат меди CuSO_4 в безводном состоянии представляют собой белый порошок, который при поглощении воды синееет, и следовательно, водный раствор сульфата приобретает сине-голубой цвет. Из водных растворов сульфат

меди кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя прозрачные синие кристаллы. В таком виде он называется медным купоросом;

- хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде;

- нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается при растворении меди в азотной кислоте. При нагревании кристаллы меди сначала теряют воду, а потом разлагаются с выделением кислорода и бурого диоксида азота, переходя в оксид меди;

- ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается при обработке меди или ее оксида уксусной кислотой. Под названием ярь-медняка применяется для приготовления масляной краски;

- смешанный ацетат-арсенит меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ применяется под названием парижская зелень для уничтожения вредителей растений.

Все соли меди ядовиты, поэтому медную посуду лудят, чтобы предотвратить возможность образования медных солей [5, 10, 11].

1.3 Методы получения порошковой меди

Производство медного порошка – первая технологическая операция метода порошковой металлургии существующие способы получения порошков весьма разнообразной, что позволяет широко варьировать их свойства. Общепринятым является условное деление имеющихся способов получения порошков на физико-химические и механические.

Среди физико-химических методов (цементация, термическое разложение сухих солей, автоклавные способы) особое место занимает электрохимический способ получения порошков металла. В последние годы все шире ведутся исследования по электрохимическому получению порошка ряда металлов [12].

1.3.1 Физико-химические методы получения порошковой меди

Получение порошка меди восстановлением из оксидов. Одним из самых распространенных методов среди физико-химических способов получения медных порошков является восстановление меди из ее оксидов. Под восстановлением в порошковой металлургии понимают процесс получения металла из его химических соединений путем отделения неметаллической составляющей (кислорода, солевого остатка и др.) при помощи какого либо вещества, называемого восстановителем. Всякий процесс восстановления является одновременно и процессом окисления когда исходное химическое соединение теряет неметаллическую фазу, восстановитель вступает с ней взаимодействие [13].

В общем случае простейшая реакция восстановления запишется следующим образом:



В ходе реакции возможно одновременное существование соединений восстанавливаемого металла и восстановителя, а так же повторное образование исходного соединения MeA в результате взаимодействия полученного металла Me и образовавшего соединения восстановителя XA. Восстановителем может быть только то вещество, которое при заданной температуре процесса обладает большим химическим сродством к неметаллической составляющей A соединения MeA, чем металл, входящей в это соединение. Для оценки возможности протекания реакции восстановления сравнивают величины, характеризующие прочность химических связей в соединениях MeA и XA. Количественной мерой этих величин служит величина свободной энергии, высвобождающейся при образовании соответствующего химического соединения, причем, чем больше высвобождается энергии, тем прочнее образующееся химическое соединение [14].

Порошок меди может быть получен твердофазным взаимодействием ее кислородсодержащих соединений или солей с реагентом-восстановителем. Сырьем служит окалина, образующаяся при производстве медного проката или проволоки, или высший оксид меди CuO, а восстановителем – либо газ (водород, конвертированный природный газ, диссоциированный аммиак), либо твердый углерод (графит, древесный уголь) [15].

Оксиды меди легко восстанавливаются водородом при температуре 300-400 °С и выше по суммарной автокаталитической реакции:



Для проведения восстановления используют проходные муфельные печи непрерывного действия с внешним электрообогревом. Толщина слоя материала в поддоне – не более 20-30 мм. Перед восстановлением окалину обжигают в окислительной атмосфере при температуре 250-300 °С и размалывают до крупности >100 мкм. Восстановление проводят при 550-600 °С водородом или конвертированным природным газом. Полученный медный порошок измельчают и рассеивают; его насыпная плотность 2,2-3,4 г/см³ и размер частиц <100 мкм [16].

Описан способ получения порошка меди комбинированным восстановлением окалины газообразным и твердым (графит) восстановителями. Окалину сушат, измельчают, смешивают с графитом, усредняют и восстанавливают при температуре 600 °С. Порошки имеют губчатую форму частиц и пригодны для производства некоторых типов фрикционных типов [16].

Электрохимический метод получения порошковой меди. Этот метод получения металлических порошков, т.е. переход от компонентных осадков к порошкообразным, обусловлен резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое, наступающем при достижении

предельной плотности тока. В этих условиях неравномерный рост катодного осадка стремительно прогрессирует, и тогда на катоде накапливаются отдельные мелкие агрегаты кристаллов, слабо связанных между собой, т.е. образуется металлический порошок [16].

Все эти существующие методы обеспечивают в настоящее время мировое производство примерно 800-850 тыс. т металлических порошков в год. Более универсальными являются физико-химические методы, хотя в практике порошковой металлургии четкой границы между двумя указанными группами методов нет. Зачастую в технологическую схему производства порошка включают отдельные операции как механические, так и физико-химических методов получения [17].

Электролитический металлический порошок – это металлический порошок, полученный электролизом растворов или расплавов соединений металлов. Электролиз представляет собой своеобразный процесс восстановления, осуществляемый не с помощью восстановителей, а за счет использования энергии электрического тока. К преимуществам этого процесса относят универсальность, высокую чистоту получаемых металлических порошков и их хорошие технологические свойства. Недостатки электролиза – большая энергоемкость, низкая производительность, необходимость утилизации большого количества жидких отходов производства. Электролитическое получение порошков заключается в разложении водных растворов соединений выделяемого металла или его бескислородных расплавленных солей при пропускании через них постоянного электрического тока и последующей разрядке соответствующих ионов металла на катоде [17].

Используемые при электролизе растворы или расплавы солей называют *электролитами* и относят к проводникам второго рода.

Сам процесс электрохимического превращения происходит на границе электрод (анод или катод) – электролит (раствор или расплав). Источником ионов выделяемого металла служат, как правило, анод и/или электролит, в составе которого находится растворимое (расплавленное) соединение соответствующего металла. В случае, когда используют нерастворимые аноды, источником выделяемого металла является только электролит.

Скорость восстановления катионов меди в растворе при диффузионном контроле описывается уравнением [18]:

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D(C_0 - C_s)}{\sigma}, \quad (15)$$

где i – плотность тока, А/см²,

F – число Фарадея, Кл,

D – коэффициент диффузии, см²/с,

σ – эффективная толщина диффузионного слоя, см,

C_0 – объемная концентрация ионов меди, моль/см³,

C_s – поверхностная концентрация ионов меди, моль/см³,

Установлено, что переход от компактных осадков к рыхлым дисперсным отложениям происходит при резком снижении концентрации ионов металла в прикатодном слое, когда C_s стремится к нулю, т.е.:

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C_0}{\sigma}. \quad (16)$$

По уравнению (16) можно рассчитать оптимальное значение плотности тока в случае получения медных порошков.

С повышением плотности тока изменяется структура осадка и спаянность его кристаллов. Вследствие интенсивного обеднения электролита ионами меди в приэлектродном слое возникают значительные затруднения роста осадка. Отдельные небольшие выступы на поверхности катода притягивают редко поступающие ионы меди. По мере роста этих выступов вглубь раствора ростки меди разветвляются, увеличивая общую катодную поверхность и снижая тем самым плотность тока, что облегчает разряд ионов меди. Рост плотности тока способствует образованию более мелких дисперсных порошков. Выбирая плотность тока, следует учитывать в первую очередь гранулометрический состав порошка. На практике плотность тока 500-600 А/м² [19].

Содержание ионов меди также является очень важным фактором: по мере роста концентрации Cu^{2+} увеличивается выход по току и снижается напряжение на ванне, хотя и сужается область рыхлых осадков. Повышенная концентрация меди позволяет получать крупные массивные кристаллы. При этом увеличивается насыпная масса порошка, процесс электролиза протекает легче. Обычно концентрацию меди поддерживают в пересчете на двухвалентный катион меди на уровне 15-20 г/л.

Содержание H_2SO_4 существенно влияет только на выход по току и расход электроэнергии; наблюдается также некоторое увеличение дисперсности порошка. Рост температуры позволяет увеличить выход по току, снизить напряжение на ванне, т.к. увеличиваются электропроводность и коэффициенты диффузии.

В диапазоне температур 20-70 °С намечается общая тенденция увеличения дисперсности порошка; физические свойства порошка ухудшаются, порошки "грубеют", хуже прессуются, начинает растворяться катодный осадок. На практике поддерживают температуру 50-60 °С.

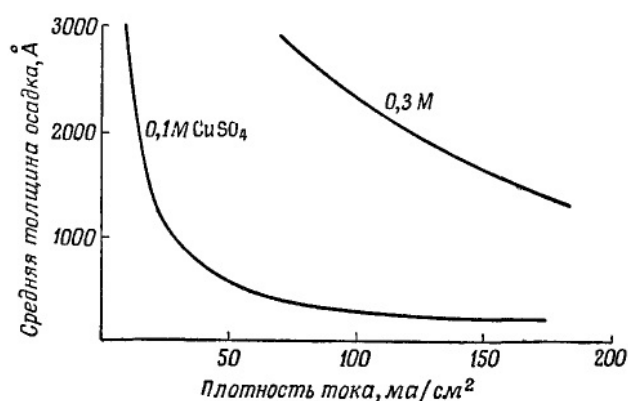
Первым патентом по получению порошка меди методом электролиза был британский патент 2106 (1865 г.) [20].

Гардэм нашел, что осаждение на катоде металла из электролита, представляющего собой раствор металлической соли, вызывает уменьшение концентрации металлических ионов в непосредственной близости от катода. Толщина обедненного слоя обычно около 0,05 мм [21].

При осаждении некоторых металлов, когда катодная плотность тока существенно не меняется при значительных изменениях напряжения на катоде и при обеднении прикатодного слоя, имеется тенденция к образованию

компактного осадка (Fe, Ni и Co). Есть металлы противоположного типа (Cu, Ag, Zn и Cd), при осаждении которых изменение плотности тока сопровождается незначительным изменением напряжения осаждения. Эти металлы склонны к образованию осадков в виде губки или порошка. Расплавы солей представляют крайний случай этого типа. В таких электролитах почти всегда образуются осыпающиеся порошкообразные осадки.

Уилмен установил, что произведение толщины электролитического осадка, при которой начинается образование порошка, и плотности тока есть величина постоянная [21]. Уилмен построил кривые зависимости средней толщины осадка, при которой начинается осаждение порошка, от плотности тока для случая осаждения меди из сульфатных растворов с концентрацией 0,1 и 0,3 моль/л (рисунок 3).



Электролит – раствор сульфата меди с концентрацией 0,1 и 0,3 моль/л

Рисунок 3 – Изменение средней толщины осадка, при которой начинается образование порошка, в зависимости от плотности тока [21]

Хориючи нашел, что логарифм величины частиц осажденного порошка меди пропорционален логарифму потенциала катода. Критический размер частиц (50 мкм) соответствует равновесному водородному потенциалу. Когда потенциал становится положительным, вид осадка меняется от обособленных друг от друга частиц темного цвета до не полностью разделенных светлых частиц, имеющих утолщения. Размер таких частиц колеблется в широких пределах [21].

Таким образом, получению катодного осадка меди в виде порошка благоприятствуют:

- высокая плотность тока;
- малая концентрация металла в электролите;
- повышение кислотности электролита;
- низкая температура;
- отсутствие перемешивания;
- подавление конвекции.

В. В. Стендер и Н. П. Федотьев в 1927 г. предложили способ переработки латунного сырья на порошкообразную медь и хлористый цинк. Электролиз проводился в растворе соляной кислоты [17].

Многие исследователи предлагают выщелачиванием перевести медь из сырья в раствор, затем из раствора выделить ее в виде порошка, пользуясь нерастворимыми анодами из свинца или легированного свинца. Японские исследователи Савамото, Оки и Нишина предложили способ получения медного порошка электролизом с применением в качестве сырья сульфидного медного концентрата, при этом медный концентрат (12,3 % Cu) загружают в анодный контейнер, изготовленный из специальной полупроницаемой ионообменной пластмассы (салан). Катод также помещают в специальную диафрагму. Электролиз ведут при катодной плотности тока 500 А/м^2 , температуре 60°С и содержании меди в растворе не менее 5 г/л. Выход по току около 90 %, чистота порошка 99,9 %, крупность порошка 80 % меньше 140 мкм [17].

1.3.2 Механические методы получения порошковой меди

Механический способ заключается в механическом воздействии на твердый или расплавленный металл с получением мелких частиц – порошка. Для этой цели применяют следующие методы: измельчение дроблением, размол, истиранием и диспергированием расплавов. Этот метод перевода твердого вещества в порошкообразное состояние может служить как самостоятельным способом, так и дополнительной операцией при других способах получения порошков. Механические методы обеспечивают превращение исходного материала в порошок без заметного изменения химического состава. Чаще всего используют измельчение твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов [10].

1.4 Практика получения электролитических медных порошков

Производство металлических порошков методом электролиза водных растворов с успехом конкурирует с другими известными методами. В настоящее время в промышленных масштабах получают порошки меди, серебра, железа, хрома, цинка, никеля, свинца, олова, сурьмы и их сплавов. Электролизом получают медный порошок с 1865 г. Существенными недостатками метода являются сравнительно высокая стоимость получаемых порошков, а также большой расход электроэнергии [18].

Основные этапы производства медного порошка следующие:

- электролитическое получение порошка;
- промывка;
- сушка;
- размол и классификация;

- смешивание;
- упаковка.

По ГОСТ 4060-75 предусмотрено изготовление порошка меди шести марок, отличающихся по свойствам: ПМ – порошок нестабилизированный; ПМС-А, ПМС-1, ПМС-В – порошок стабилизированный; ПМС-К – порошок, стабилизированный конопаточный; ПМС-Н – порошок стабилизированный низкодисперсный [18].

Получение медного порошка [21] электролизом проводят с использованием сульфатного кислого раствора меди. Схема его получения представлена на рисунке 4.

Электролиз проводят в металлических ваннах, футерованных кислотостойким материалом и установленных на изоляторах. В цехе может располагаться примерно 96 ванн, установленных в 12 рядов по 8 штук в ряду.

Питание ванн электролитом параллельное; для обеспечения одновременного выпуска нескольких марок порошка электролизные ванны разделяют на 4 самостоятельные циркуляционные системы. Электрически ванны соединены последовательно в две цепи по 48 ванн и питаются от кремниевых выпрямителей при номинальном токе 11,5 кА. Это позволяет поддерживать на каждой из ванн серии одинаковую силу тока и одинаковое напряжение между электродами. Загрузку анодов и катодов проводят мостовым краном с помощью специального приспособления: бороны [21].

Выделение порошка проводят на медных катодах пластинчатого (листы катодной меди размером 830х930 мм, толщиной 3-4 мм) или стержневого типа (медные трубки диаметром 12-16 мм, с толщиной стенки около 3 мм). При использовании катодов стержневого типа расстояние между ними составляет от 110 до 150 мм. В некоторых случаях применяют катоды, изготовленные не из меди, а из алюминия, титана или свинцово-сурьмянистого сплава (около 6 % Sb). Катодная плотность тока лежит в пределах от 1800 до 3250 А/м² при напряжении на ванне от 1,3 до 1,7 В [18].

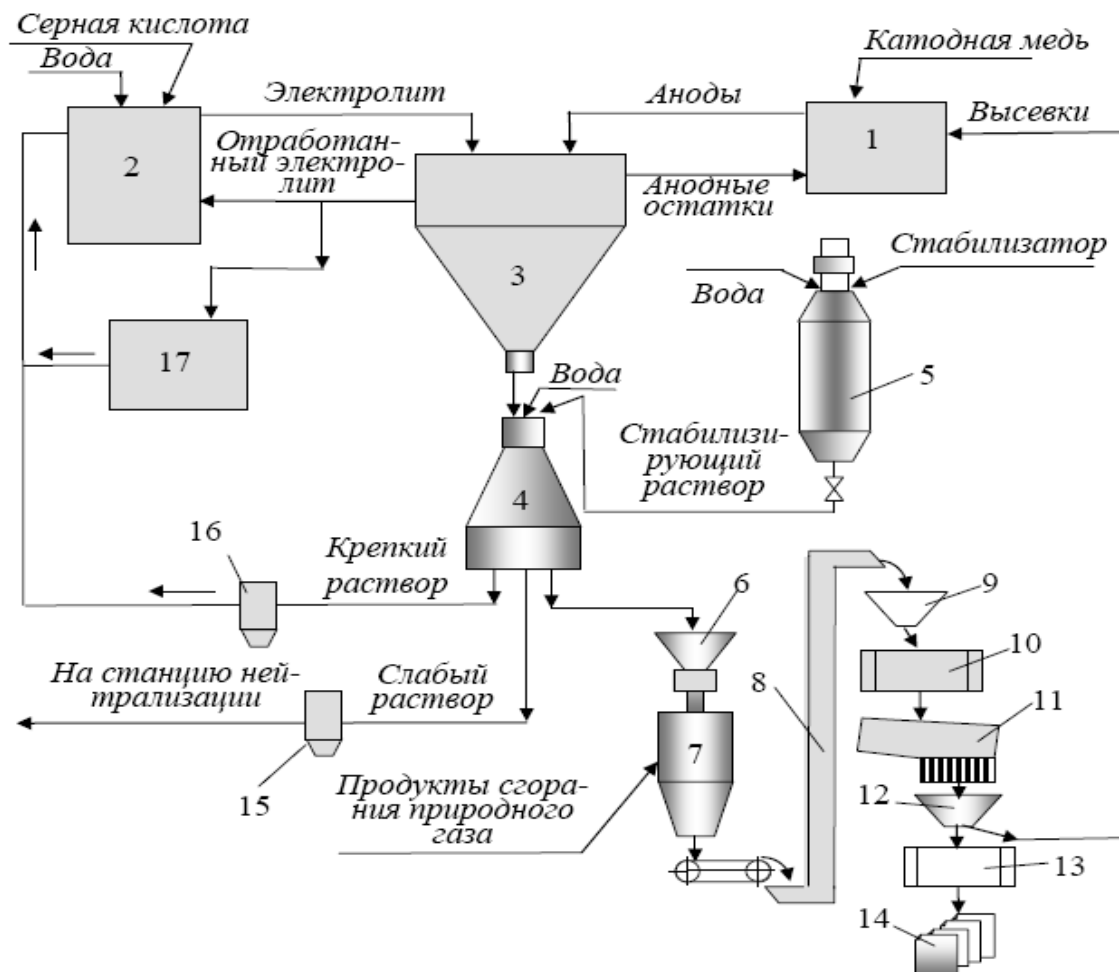
В качестве анодов используют плиты размером 880х980х10 мм, которые изготавливают из чистой катодной меди (ГОСТ 546-2001). Масса литого анода – 200-300 кг. Анодов в ванне всегда на один больше, чем катодов (для того чтобы любая из поверхностей катодов являлась рабочей).

Максимальное время наращивания порошка на стержневых катодах составляет около 7–8 ч. Время наращивания порошка на пластинчатых катодах – 1–2 ч. Одним из способов удаления выросшего на катодных стержнях осадка является отстукивание порошка, при котором порошок собирается в бункерной части ванны и один раз в 5 суток удаляется через разгрузочное устройство – пережимной вентиль. После сбора пульпы и выгрузки порошка ванна снова заполняется электролитом.

Возможны и следующие способы снятия порошка с катода:

- специальными скребками из нержавеющей стали, пластмасс, полимеризированных смол механизированными методами;

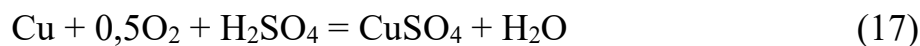
- путем пропускания электрического импульса;
- ультразвуковым разрядом большой мощности и пр.



- 1 – плавильная печь; 2 – узел корректировки состава электролита;
 3 – электролизная ванна; 4 – узел промывки, стабилизации и обезвоживания порошка; 5 – установка подготовки стабилизирующего раствора;
 6, 9, 12 – бункеры-накопители порошка; 7 – сушка порошка; 8 – элеватор;
 10 – измельчение порошка; 11 – классификатор порошка; 13 – смеситель (усреднитель) порошка; 14 – упаковка порошка; 15, 16 – ловушки (фильтры);
 17 – узел регенерации электролита

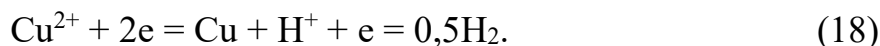
Рисунок 4 – Аппаратурно-технологическая схема получения медного порошка

В процессе электролиза происходит существенное изменение состава электролита. Он обогащается медью за счет некоторого (до 2,0-2,5 %) растворения катодного осадка по реакции:



и неполного (выход по току составляет 80-90 %) выделения меди из электролита.

Неполное выделение меди из раствора связано с разрядкой на катоде ионов водорода:



Эти явления приводят к повышению содержания меди в электролите на 20-30 %/сут (против исходного состава раствора). Кроме того, электролит обедняется по серной кислоте, затрачиваемой на растворение катодной меди и выделение водорода на катоде. Выравнивание концентрации ионов по объему электролизной ванны и удаление «избытка» ионов меди осуществляют с помощью системы непрерывной замкнутой циркуляции и регенерации раствора (за один час происходит примерно десятикратный обмен раствора) [18].

Часть электролита из ванны через лоток выпуска непрерывно сливается в сборник, из которого он поступает в теплообменник и систему регенерационных ванн. В теплообменнике электролит проходит по трубкам из кислотостойкой нержавеющей стали, омываемым холодной водой, и охлаждается до необходимой температуры (48-55 °C).

Одновременно с циркуляцией осуществляют регенерацию электролита, так как в электролите происходит постепенное накапливание примесей (As, Sb, Fe и др.), попадающих в него по мере растворения анода.

В регенерационных ваннах выделение меди на катоде уменьшает концентрацию ее катионов в электролите, а на аноде образуется кислород и происходит регенерация серной кислоты



По мере накапливания примесей часть электролита выводят из системы циркуляции, а вместо него вводят свежеприготовленные порции электролита.

Поведение примесных ионов во время электролиза. В промышленной ванне наряду с основными составляющими электролита всегда присутствуют и другие вещества. Посторонние вещества могут попасть в электролит с анодов, с кислотой, с водой. Вместе с медью переходят в раствор почти все примеси, имеющиеся в анодном металле, например калий, кальций, магний, железо, никель, алюминий, сурьма, мышьяк, висмут и другие. Из вводимой в электролит серной кислоты также поступают железо, мышьяк и другие примеси [21].

Большинство из примесей в электролите присутствуют в ионной форме и в той или иной степени влияют на процесс электролиза и на качество порошка. Посторонние катионы в основном содействуют измельчению порошка, повы-

шают его дисперсность. Особое место занимает ион хлора (Cl^-), поступающий в электролит главным образом с водой. При помощи иона хлора в значительной степени удается регулировать дендритность, насыпной вес и гранулометрический состав порошка. При избытке хлора порошок получается настолько тонким, дендритным и легким, что пузырьки водорода, выделяющиеся на катоде, поднимают его вверх в виде пены, которая может вызвать замыкание между катодами и анодами. Поэтому содержание иона хлора следует строго контролировать и вводить его в электролит весьма осторожно [18].

В промышленных электролизерах хлора в электролите бывает 0,5-4,0 мг/л. Регулирование содержания хлор-ионов в электролите осуществляется за счет содержания их в воде, добавляемой в электролит. В воде ионов хлора может быть от 5 до 40 мг/л и выше. В процессе электролиза ион хлора постоянно расходуется, поэтому его в электролите значительно меньше, чем в воде. Если в воде, используемой для приготовления электролита, мало хлор-ионов, в нее добавляют соляную кислоту или поваренную соль. Другие ионы, попадающие в электролит, в определенных условиях могут частично восстанавливаться на катоде и таким образом загрязнять медный порошок. Так как к чистоте медного порошка предъявляются высокие требования, электролиз ведут с чистыми анодами (не менее 99,9 % Cu), что сказывается на стоимости порошка [22]. Поэтому сейчас ведут работы по использованию в качестве сырья менее чистой, более дешевой меди.

Влияние добавок органических веществ на дисперсность получаемого медного порошка. Известен ряд публикации, посвященных изучению влияния органических веществ на процесс электролитического осаждения меди из водных растворов электролитов: фталевой кислоты, полиэтиленimina, поверхностно-активных веществ органического происхождения [13]. При введении в электролит органических добавок, способствующих при адсорбции возникновению новых центров кристаллизации меди, происходит измельчение частиц порошка, возрастает его дендритность. Добавки, замедляющие разряд ионов меди способствуют получению более крупных и менее дендритных частиц порошка [23].

Промывка и стабилизация порошка. Медный порошок, снятый с катодов, выгружают из ванны периодически без ее отключения при помощи гидровакуумной системы. Для удаления механически захваченного электролита порошок промывают горячей водой на нутч-фильтрах или в аналогичных им по конструкции специальных промывателях, в которых вода фильтруется через слой порошка, находящийся на перфорированной (сетчатой) решетке из нержавеющей стали. Для качественной промывки порция порошка должна иметь одинаковую фильтрующую способность по всей высоте и поверхности слоя. Полнота отмывки определяется реакцией на наличие катионов меди в воде после промывки (отсутствие окрашивания раствора желтой кровяной соли или 5 %-го аммиака). Расход воды составляет до 10 м³ на одну тонну порошка.

Пленка воды на частицах порошка приводит к их коррозии (окислению). Поэтому после отмывки порошка водой применяют его стабилизацию –

промывку раствором хозяйственного мыла или мылонафта (получают в процессе очистки керосина; стоимость в 10 раз меньше стоимости мыла), содержащим их в количестве 400 г на 1 м³ воды. После стабилизации на поверхности частиц остается гидрофобная пленка, защищающая медь от коррозии (коррозионная стойкость порошка повышается в несколько десятков раз). Расход стабилизирующего раствора составляет около 6 м³ на одну тонну порошка. Избыток стабилизатора удаляют промывкой порошка холодной водой. Избыточное давление растворов и воды должно быть > 0,5 МПа для слоя порошка высотой 1 м. После промывки порошок обезвоживают и сушат [18].

Обезвоживание и сушка порошка. Операция обезвоживания позволяет удалить большую часть влаги, что облегчает и ускоряет последующую сушку. Самый простой способ обезвоживания заключается в продувке порошка воздухом под избыточным давлением (0,5-0,6 МПа) в течение 10-30 мин. Наиболее эффективным способом является центрифугирование порошка в какой-либо из промышленных центрифуг с умеренной частотой вращения (1 000-1200 об/мин). При этом остаточное содержание влаги в порошке составляет 8-10 % против 25-30 % после обработки сжатым воздухом [18, 23].

Обезвоженный порошок высушивают в вакуумном сушильном аппарате при температуре около 100 °С и остаточном давлении 0,05-0,09 МПа в течение 10-12 ч либо в специальных вращающихся барабанах воздухом при 100 °С или в кипящем слое продуктами конверсии природного газа. Кроме того, на практике применяют сушку в среде конвертированного природного газа в туннельной печи на движущейся непрерывной ленте и сушку продуктами сгорания природного газа.

Высушенный порошок измельчают в мельницах, работающих в замкнутом цикле с устройством для отсева порошка на фракции. После просева и опробования формируются партии массой до 1000 кг путем смешивания отдельных сравнительно небольших порций порошка одной марки, изготовленного по одному технологическому режиму. Затем партии порошка массой до 70-85 кг затаривают (по ГОСТ 5044-79) в стальные бочки с внутренним полиэтиленовым мешком (ГОСТ 17811-78). Вместимость барабана бочки составляет 25, 45, 50, 80 дм³ [19].

1.5 Применение порошковой меди

Методом порошковой металлургии можно получить такие электротехнические материалы и сплавы, которые трудно или совершенно невозможно получить другими известными способами. Например, различные сплавы из металлов, не сплавляющихся между собой: вольфрам-медь, вольфрам-серебро и т.п., а также из металлов и неметаллов: медь-графит, серебро-окись кадмия и т.д., которые находят широкое распространение в электро- и радиотехнике [24].

Порошок меди может найти применение в катализе и материаловедении,

электронике; химической промышленности. Улучшает качество порошковых сталей и шинных резин. Также используется для покрытия поверхностных контактов электронной промышленности; электронная, электротехническая, приборостроительная, автомобильная, авиационная, машиностроительная, химическая промышленность. Медный порошок находит применение в производстве металлических изделий, красок специального назначения и строительных материалов [25].

Выводы по разделу 1:

1) в Республике Казахстан имеются достаточные запасы меднорудного сырья, хорошо налажено производство металлической меди, однако производство медного порошка отсутствует;

2) в химическом отношении медь является малоактивным металлом, в водных растворах присутствует в виде простых и комплексных катионов;

3) в настоящее время электролитический метод получения медного порошка является наиболее распространенным;

4) получению катодного осадка меди в виде порошка благоприятствуют:

- высокая плотность тока;
- малая концентрация металла в электролите;
- повышение кислотности электролита;
- низкая температура;
- отсутствие перемешивания;
- подавление конвекции;

5) на качество медного порошка оказывает существенное влияние добавка в электролит поверхностно-активных веществ, в качестве которых часто выступают органические соединения;

6) порошковая медь находит довольно широкое применение, поэтому ее получение может быть для Республики Казахстан перспективным.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы и реагенты

Для проведения исследований по теме дипломной работы использовали следующие материалы и реагенты:

- пятиводный сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- серная кислота (H_2SO_4);
- медные электроды из чистой катодной меди (марка МОСТП 48-0318-009-80 по ГОСТ 546-2001);
- янтарная кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$);
- глицерин ($\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$), водный раствор с объемным соотношением – глицерин:вода = 1:1;
- бензотриазол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$), водный 10 % раствор;
- дистиллированная вода;
- иодид калия (KI);
- тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), водный раствор $C = 0,1$ г-экв/л;
- крахмал, водный коллоидный 1 % раствор.

В качестве анода использовали закольцованную медную пластину размером 200x8x1,5 мм. Катодом служил полый медный цилиндр, выполненный из чистой катодной меди той же марки. Содержание примесей, входящих в состав меди, использованной для изготовления электродов показан в таблице 1. Содержание основного металла – меди – 99,98 %.

Таблица 1 – Примесные элементы, входящие в состав меди, г/т

Элементы	Содержание	Элементы	Содержание	Элементы	Содержание
Ag	11,1	Fe	50,9	Sb	5,77
As	4,9	Mn	0,58	Se	1,2
Bi	0,72	Ni	4,62	Si	2,1
Cd	0,69	P	2,47	Sn	19,2
Co	0,31	Pb	5,38	Te	3,7
Cr	1,19	S	38,4	Zn	18,2

Медьсодержащий электролит получали путем растворения пятиводного сульфата меди в растворе серной кислоты, концентрацию которой варьировали в пределах 10-50 г/л. Содержание меди в растворе составляло от 7,5 до 30 г/л.

Методика расчета реагентов для получения медьсодержащего электролита:

– *расчет навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* : сначала рассчитывали молярную массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и затем по пропорции находили массу необходимой навески. Пример расчета навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготовления электролита с концентрацией меди 7,5 г/л:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 32 + 63,5 + 16 \cdot 4 + 5 \cdot (2 \cdot 1 + 16) = 249,5 \text{ г/моль}, \quad (21)$$

- в 249,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 63,5 г Cu;
- в x г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 7,5 г,

$$x = 7,5 \cdot 249,5 / 63,5 = 29,469 \text{ г}; \quad (22)$$

– *расчет объема H_2SO_4* : для расчета объема кислоты пользовались следующими ее характеристиками из сертификата – содержание основного вещества 96 %, плотность 1,84 г/см³. Расчет массы H_2SO_4 для получения 1 л электролита с концентрацией H_2SO_4 , равной 10 г/л производили по пропорции:

- в 100 г реактива содержится 96 г H_2SO_4 ;
- в x г реактива содержится 10 г H_2SO_4 ,

$$x = 10 \cdot 100 / 96 = 10,42 \text{ г}. \quad (23)$$

Расчет объема H_2SO_4 для приготовления 1 л электролита:

$$V_1 = 10,42 : 1,84 = 5,7 \text{ мл}. \quad (24)$$

Темой дипломной работы предполагается использование в составе электролита реагента – янтарной кислоты.

Янтарная кислота – двухосновная предельная карбоновая кислота, имеющая вид бесцветных кристаллов, растворима в этиловом спирте, воде и диэтиловом эфире: в воде – 6,8 г/100 г (при 20°C), 121 г/100 г (при 100 °C); в этиловом спирте – 9,9 г/100 г (при 5°C); в диэтиловом эфире – 1,2 г/100 г (при 15°C). Нерастворима – в бензоле, бензине, хлороформе. Молекулярная масса янтарной кислоты – 118,09 г/моль [26]. Структурная формула молекулы янтарной кислоты показана на рисунке 5.

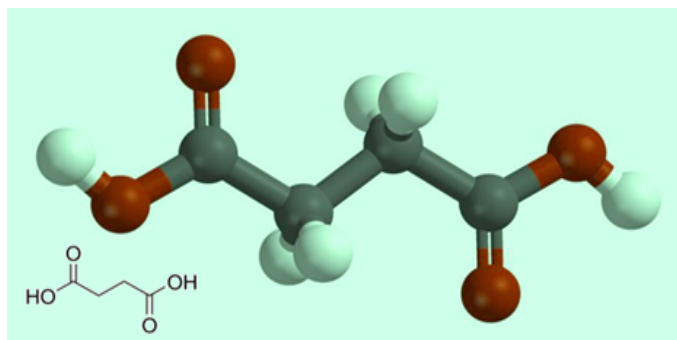


Рисунок 5 – Структурная формула и модель молекулы янтарной кислоты

Метиленовые группы ($-\text{CH}_2-$) янтарной кислоты обладают высокой реакционной способностью, что связано с влиянием карбоксильных групп

($>C=O$) [26]. Такая способность янтарной кислоты может оказывать влияние на процесс электроосаждения медного порошка.

Янтарную кислоту используют для получения пластмасс, смол, лекарственных препаратов (в частности, хинолитина), для синтетических целей, а также в аналитической химии. В пищевой промышленности используется в качестве пищевой добавки Е363. Моно- и диамиды янтарной кислоты, получаемые с ароматическими и гетероциклическими аминами, применяют для синтеза некоторых красителей, инсектицидов и лекарственных веществ [26].

Так как янтарная кислота является довольно дорогим реагентом и ее растворимость в воде невысокая – всего лишь 6,8 г на 100 г воды, содержание янтарной кислоты, вводимой в состав электролита варьировали в пределах от 0,1 до 10 г/л.

2.2 Методика выполнения экспериментов

Установка для выполнения экспериментов. Установка для выполнения исследований по теме дипломной работы представлена на рисунке 6. В состав установки входили: стеклянный стакан объемом 600 мл, медные анод и катод, источник постоянного тока НУКС-20А и мультиметр для текущего измерения силы тока в цепи и потенциала на электродах.



Рисунок 6 – Установка для выполнения исследований по получению медного порошка методом электролиза

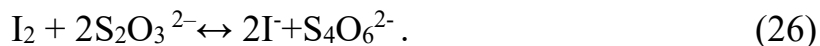
Методика выполнения исследований. Медный анод был выполнен в виде закольцованной пластины с размерами, указанными выше. Массу анода взвешивали на аналитических весах до и после проведения электролитического осаждения меди. Анод закрепляли с помощью штатива и держателей. Медный катод имел вид полого цилиндра с размерами: $H = 60$ мм, $D = 35$ мм. Катод

располагали в центре стеклянного стакана объемом 600 мл. Электроды закрепляли с помощью специальных держателей на лабораторном штативе.

Подачу тока при выполнении исследований (на электроды) осуществляли через разъемные клеммы, регулировку силы тока и напряжения производили с помощью источника постоянного тока НУКС-20А. Электроосаждение медного продукта проводили в течение определенного времени, медь осаждалась на внешней поверхности полого цилиндрического катода.

Получаемый в ходе электроосаждения медный порошок с поверхности катода осторожно соскребали скальпелем и складывали для хранения в бюксы, в которых находился раствор глицерина. После наработки достаточного количества порошка его сначала отмывали от глицерина дистиллированной водой, потом для стабилизации – раствором бензотриазола, затем снова водой, после чего высушивали до постоянной массы при 70 °С в сушильном шкафу.

Определение содержания меди в составе электролита. Концентрацию меди в электролите определяли методом йодометрического титрования раствором тиосульфата натрия, титр которого устанавливали по навеске электролитической меди. Метод основан на взаимодействии меди с иодидом калия с образованием элементного иода, который оттитровывается тиосульфатом натрия в присутствии крахмала, используемого в качестве индикатора. Основные реакции при титровании [27]:



Чувствительность этого метода тем, что крахмал приобретает темно-синюю окраску в присутствии молекулярного йода, которая в точке эквивалентности в ходе титрования исчезает. Проводят титрование в две стадии: сначала добавляют к аликвоте анализируемого раствора избыток иодида калия, затем титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия. Содержание меди в электролите рассчитывали по формуле:

$$C_{Cu} = \frac{v \cdot T \cdot 1000}{a}, \text{ г/л}, \quad (27)$$

где a – аликвотная часть анализируемого электролита, мл;

v – количество раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл;

T – титр раствора тиосульфата натрия по меди ($T = 0,00635$ г/л).

Определение гранулометрического состава получаемого медного порошка. Гранулометрический состав получаемого медного порошка определяли методом ситового анализа сухим просеиванием 100 г порошка через набор стандартных круглых сит с квадратными отверстиями. Рассев производили вручную в течение 15-20 минут.

Методика расчета основных показателей электроосаждения медного порошка. Выход по току рассчитывали по формуле [19, 20]:

$$\eta = (Q_{\text{факт}}/Q_{\text{теор}})*100 \%, \quad (28)$$

где $Q_{\text{факт}}$ и $Q_{\text{теор}}$ – фактическая и теоретическая масса меди, получаемая на катоде.

Теоретическое количество катодного осадка меди ($Q_{\text{теор}}$) рассчитывали в соответствии с законом Фарадея [19, 20]:

$$Q_{\text{теор}} = (E/96500)*t*I, \quad (29)$$

где I – сила тока, А;

t – продолжительность электролиза, с;

96500 – постоянная Фарадея, Кл/моль;

$E/96500$ – электрохимический эквивалент вещества;

E – химический эквивалент вещества.

Для меди:

$$E_{\text{Cu}} = M(\text{Cu})/z = 63,5/2 = 31,75 \text{ г-экв}, \quad (30)$$

где z – степень окисления меди;

$M(\text{Cu})$ – молекулярная масса меди;

$$E_{\text{Cu}}/96500 = 3,29*10^{-4} \text{ г}. \quad (31)$$

Плотность тока при электролизе является главным фактором, определяющим его производительность, которая связана с силой тока отношением [19, 20]:

$$i = I/S, \quad (32)$$

где i – плотность тока, А/м²;

S – общая рабочая поверхность катодов или анодов, м²;

I – сила тока на ванне, А.

Фактическое количество полученного медного порошка рассчитывали на основании баланса процесса электролиза по формуле [19, 20]:

$$Q_{\text{факт}} = (C_0 - C_{\text{кон}})*V + (m_0 - m_{\text{кон}}), \quad (33)$$

где V – объем электролита, л;

C_0 и $C_{\text{кон}}$ – начальное и конечное содержание меди в электролите, г/л;

m_0 и $m_{\text{кон}}$ – масса медного анода до электролиза и после электролиза, г.

2.3 Электролитическое получение медного порошка из модельных сернокислых медьсодержащих растворов

Модельным электролитом являлся сернокислый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Чтобы показать влияние на процесс электролитического осаждения меди добавки в состав электролита янтарной кислоты, сначала рассмотрели влияние на процесс электролиза следующих технологических факторов:

- концентрации серной кислоты в составе электролита;
- концентрации меди в составе электролита;
- катодной плотности тока.

Из литературы известно, что при содержании меди в составе электролита более 50 г/л в ходе электролитического осаждения получается плотный катодный осадок или фольга, с трудом снимаемые с катода [19, 20]. Поэтому верхний предел содержания меди в составе электролита – 50 г/л.

Серная кислота влияет на электрохимические характеристики электролита – проводимость и ионную силу. Однако с экономической точки зрения была выбрана максимальная концентрация серной кислоты – 50 г/л.

Изучение влияния катодной плотности тока на процесс электролитического осаждения меди проводили при использовании медьсодержащего электролита с концентрацией в нем: меди – 10 г/л и серной кислоты – 50 г/л. Силу тока на катоде варьировали от 6 до 10 А.

Продолжительность электроосаждения медного порошка на катоде во всех опытах составляла 10 минут.

Влияние содержания меди в составе электролита на процесс электроосаждения порошковой меди. Условия опытов: сила тока около 6 А, содержание серной кислоты в составе электролита – 50 г/л, объем электролита – 500 мл, продолжительность электроосаждения – 10 мин. Влияние содержания меди на выход по току медного порошка и выход мелкой фракции (–0,04 мм) отражено в таблице 2 и на рисунках 7 и 8.

Таблица 2 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов с разным содержанием в них меди

Исходная концентрация меди (C_{Cu}), г/л	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (η), %	Выход мелкой фракции ($Q_{\text{м.ф.}}$), %
5	0,7331	62,4	76,4
10	0,9025	76,2	78,3
15	0,9926	83,8	72,5
20	1,1276	95,2	63,4
25	1,1443	96,4	56,8
30	1,1537	97,4	покрытие

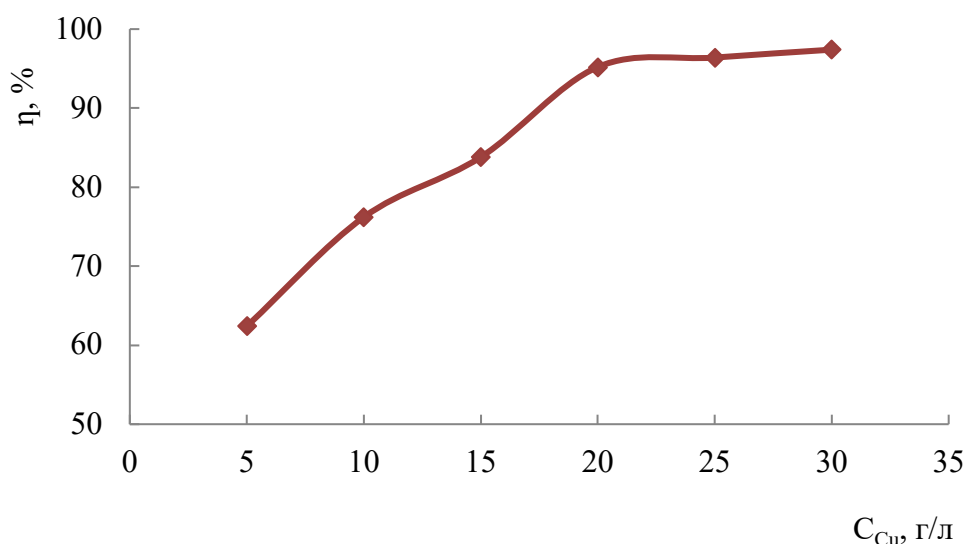


Рисунок 7 – Влияние содержания меди в модельном электролите на выход меди по току

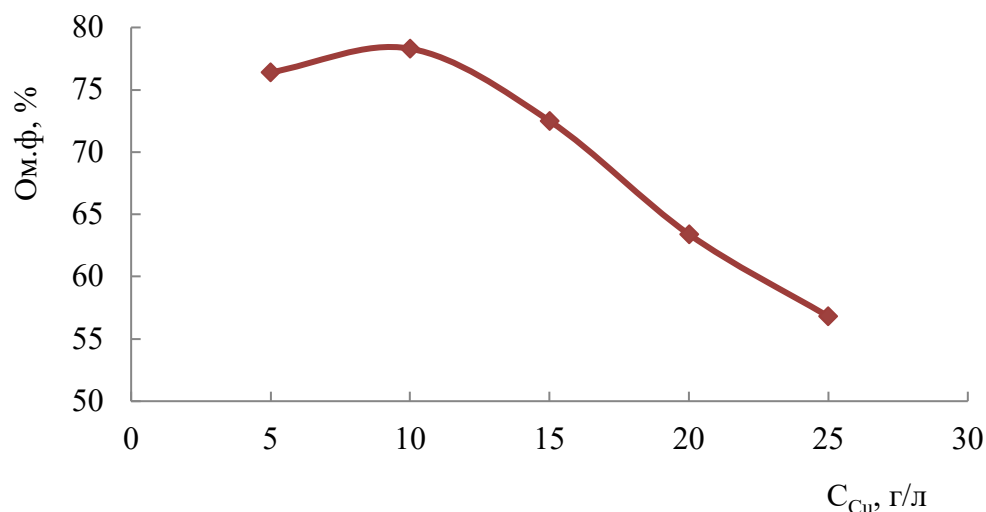


Рисунок 8 – Влияние содержания меди в модельном электролите на выход мелкой фракции медного порошка

При рассмотрении полученных зависимостей следует, что с ростом содержания меди в составе электролита увеличивается выход по току и наблюдается снижение выхода мелкой фракции. Во время исследований обнаружено, что при содержании меди более 25 г/л получается медное покрытие, а не порошок. Таким образом, получение медного порошка мелкой фракции ($-0,04 \text{ мм}$) следует производить при содержании меди в составе электролита 10-15 г/л, при этом достигается выход по току 76,2-83,8 %.

Такие зависимости (рисунки 7-8) объясняются кинетическими закономерностями процесса электроосаждения, так как скорость электроосаждения прямо пропорционально зависит от содержания меди в составе электролита, а при росте скорости осаждения будут образовываться более крупные частицы.

Влияние концентрации серной кислоты в составе модельного электролита на электроосаждение медного порошка. Эксперименты проводили в следующих условиях: сила тока – 6 А; содержание меди в составе электролита – 10 г/л; продолжительность электролиза – 10 мин.

Влияние концентрации серной кислоты на выход меди по току и выход мелкой фракции показано в таблице 3 и на рисунках 9 и 10.

Таблица 3 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов с разным содержанием в них серной кислоты

Исходная концентрация серной кислоты, г/л	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (η), %	Выход мелкой фракции ($Q_{м.ф.}$), %
10	0,7888	66,6	53,6
20	0,8563	72,3	57,8
30	0,8741	73,8	63,4
40	0,8871	74,9	70,8
50	0,9025	76,2	78,3

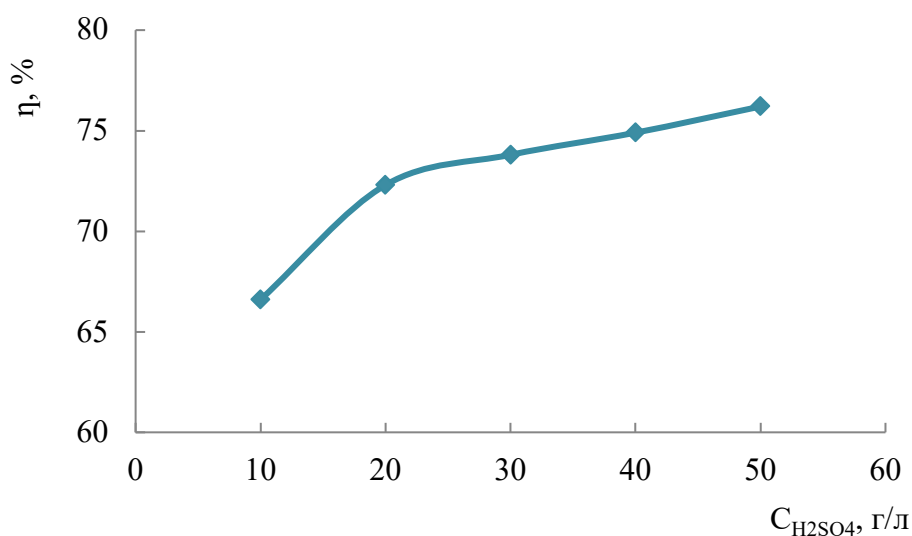


Рисунок 9 – Влияние концентрации серной кислоты в модельном электролите на выход меди по току

Полученные результаты (рисунок 9) показали, что рост концентрации серной кислоты в составе электролита способствует увеличению выхода меди по току. Зависимость выхода мелкой фракции (рисунок 10) от концентрации серной кислоты представляет собой прямую линию с увеличением выхода мелкой фракции при повышении концентрации серной кислоты. Результаты были ожидаемыми, поскольку с ростом концентрации серной кислоты растет электропроводность электролита, что сказывается на скорости осаждения меди.

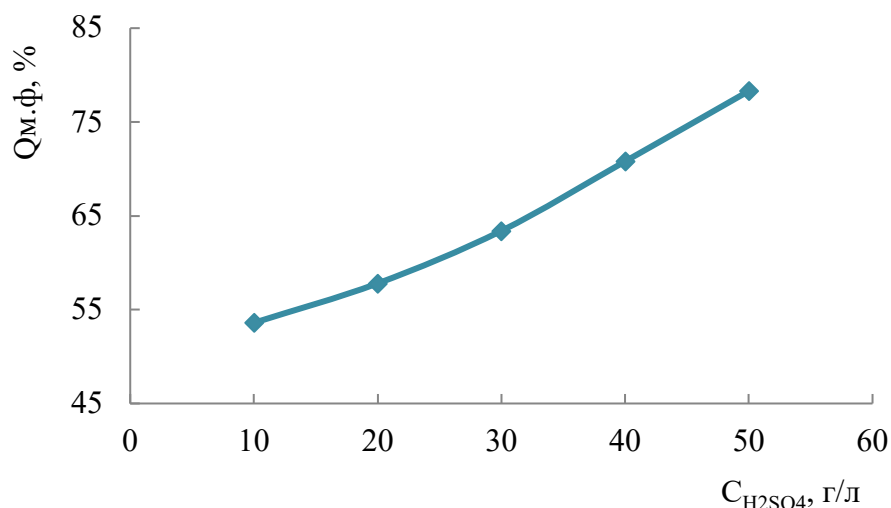


Рисунок 10 – Влияние концентрации серной кислоты в модельном электролите на выход мелкой фракции медного порошка

Таким образом, в ходе изучения состава сульфатного модельного электролита на показатели электроосаждения медного порошка установлено, что состав электролита необходимо принять следующим: концентрация меди в электролите – 10 г/л, концентрация серной кислоты в электролите – 50 г/л.

Влияние катодной силы тока на показатели процесса электроосаждения порошка меди. В соответствии с законом Фарадея выход металлов по току прямо пропорционален силе тока, поэтому она является одним из основных факторов, влияющих на процесс электроосаждения металлов. Однако при электролизе могут протекать побочные процессы, поэтому вид зависимости может отклоняться от прямолинейного.

Изучение данной зависимости проводили в следующих условиях: силу тока варьировали в интервале от 2 до 8 А, содержание меди в составе электролита было равным 10 г/л, концентрация серной кислоты – 50 г/л, продолжительность электролиза – 10 мин.

Влияние силы тока на выход по току и выход мелкой фракции медного порошка представлено в таблице 4 и на рисунках 11, 12.

Таблица 4 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов при разных значениях силы тока на катоде

Сила тока на катоде (I), А	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (I), %	Выход мелкой фракции ($Q_{м.ф.}$), %
2	0,7888	66,6	60,2
4	0,8563	72,3	64,4
6	0,9025	76,2	78,3
8	0,9345	78,9	80,4
10	0,9499	80,2	76,6

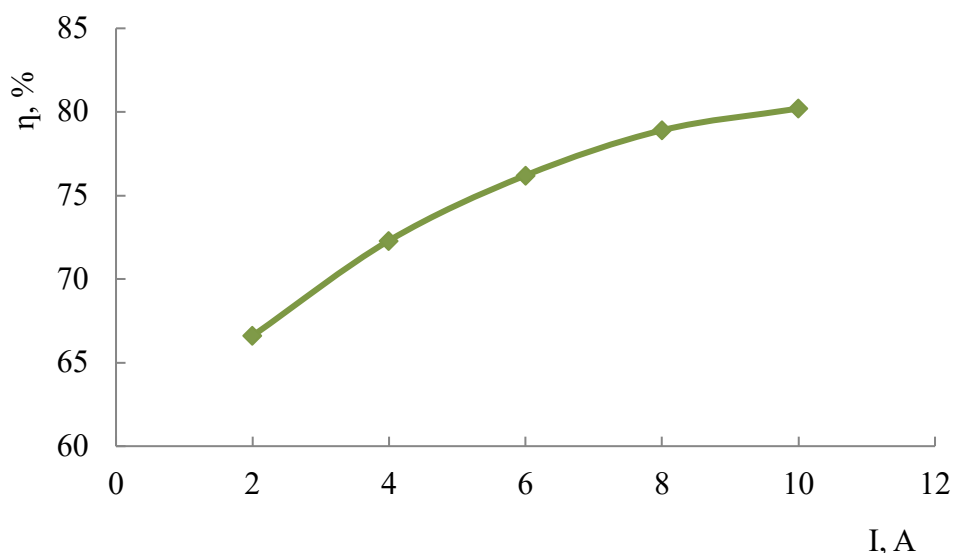


Рисунок 11 – Влияние силы тока на выход по току медного порошка

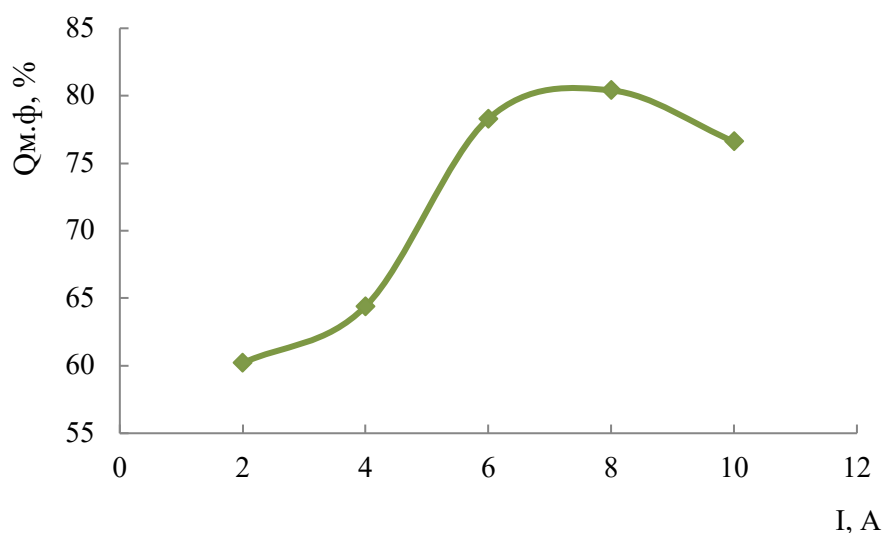


Рисунок 12 – Влияние силы тока на выход мелкой фракции медного порошка

Как видно из рисунков 11 и 12, ход кривой зависимости выхода по току от силы тока почти прямолинеен, в то же время зависимость выхода мелкой фракции от силы тока имеет максимум при 8 А в изучаемом интервале значений силы тока. Это может быть связано с тем, что при повышении силы тока на катоде скорость образования центров кристаллизации меди очень высокая, области роста кристаллитов быстро перекрывают друг друга и кристаллиты срастаются между собой. Это влечет за собой рост размеров кристаллов и появление крупных дендритных агломератов. На основании полученных данных можно рекомендовать поддержание силы тока на катоде в пределах от 6 до 8 А.

Чаще всего при характеристике процессов электролиза оперируют понятием плотности тока. Для расчета плотности тока определили величину

площади поверхности катода с размерами $D = 35$ мм, $H = 60$ мм. Она составила $0,0066 \text{ м}^2$. Тогда плотность тока для получения медных порошков из модельных сульфатных электролитов составит $900\text{-}1200 \text{ А/м}^2$.

2.4 Влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения медного порошка из сульфатных электролитов

В ходе исследований рассматривали влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения меди из сульфатных электролитов при разных концентрациях меди и серной кислоты и разных значениях силы тока.

Влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения меди при разных содержаниях меди в составе электролита. Эксперименты проводили в следующих условиях: содержание меди в электролите – $7,5$ и 15 г/л , величина силы тока – 6 А , продолжительность электролиза – 10 минут, содержание серной кислоты в составе электролита – 50 г/л . Содержание янтарной кислоты варьировали в пределах от $0,1$ до 10 г/л .

В ходе исследований получили 2 зависимости: выхода по току и выхода мелкой фракции от концентрации янтарной кислоты в электролите при разных концентрациях меди (таблица 5, рисунки 13, 14).

Таблица 5 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов в присутствии янтарной кислоты и разным содержании меди в составе электролита

Концентрация янтарной кислоты ($C_{\text{янт.к.}}$), г/л	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (η), %	Выход мелкой фракции ($Q_{\text{м.ф.}}$), %
$C_{\text{Cu}} = 7,5 \text{ г/л}$			
0,1	0,58	48,96	88,4
1,0	0,69	58,25	90,1
5,0	0,75	63,30	92,4
8,0	0,68	57,35	86,4
10,0	0,60	50,65	81,6
$C_{\text{Cu}} = 15 \text{ г/л}$			
0,1	0,59	49,81	82,3
0,5	0,63	53,20	85,1
1,0	0,68	57,41	86,8
2,0	0,79	66,69	87,7
5,0	0,66	55,72	87,5
8,0	0,60	50,65	80,1

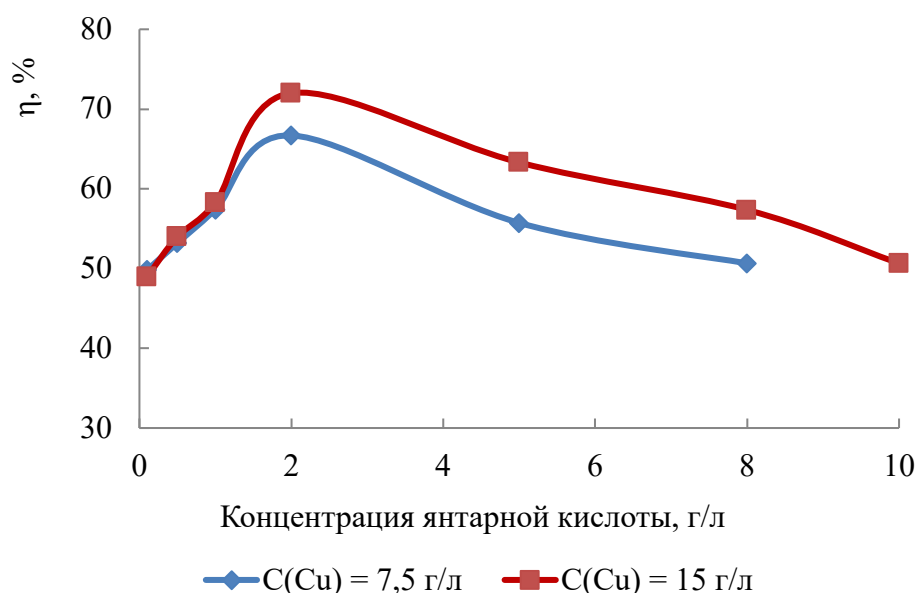


Рисунок 13 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход меди по току при разных концентрациях меди в электролите

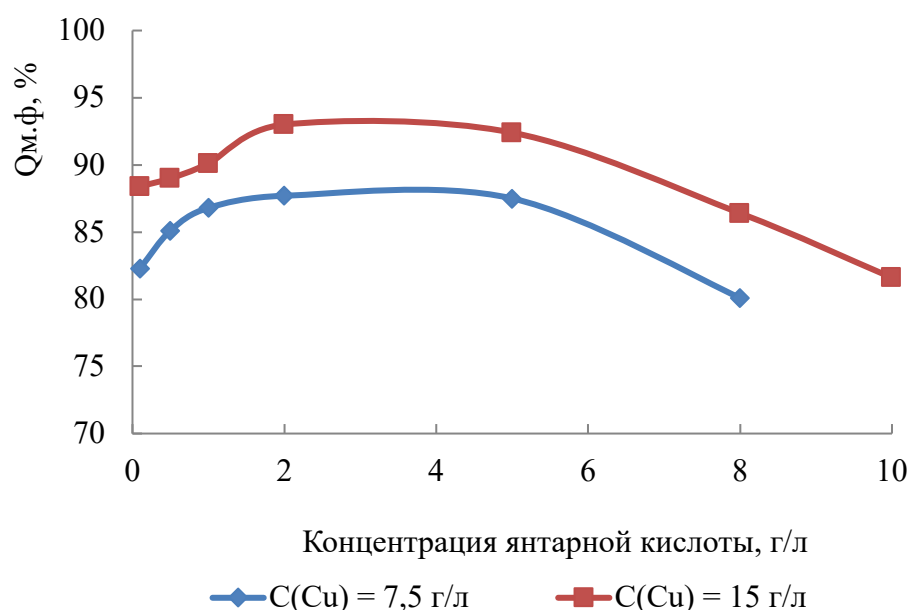


Рисунок 14 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход мелкой фракции при разных концентрациях меди в электролите

Из полученных данных следует, что при добавке в состав электролита янтарной кислоты происходит уменьшение выхода меди по току. Выход мелкой фракции медного порошка увеличивается. Но как следует из рисунков 13 и 14 зависимости имеют максимум в области концентраций янтарной кислоты от 2 до 5 г/л. Кроме того, было замечено, что при повышении концентрации янтарной кислоты более 5 г/л порошок получается более темного цвета и плохо снимается с катода.

Более высокие значения выхода мелкой фракции медного порошка могут быть вызваны тем, что янтарная кислота экранирует зарождающиеся центры кристаллизации и уменьшает в результате скорость осаждения. Как следствие этого процесса образующиеся кристаллиты становятся более мелкими.

Влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения меди при разных концентрациях серной кислоты в составе электролита. Эксперименты проводили в следующих условиях: содержание меди в электролите – 30 г/л, величина силы тока – 6А, продолжительность электролиза – 10 минут, содержание серной кислоты в составе электролита – 50 и 90 г/л. Содержание янтарной кислоты варьировали в пределах от 0,1 до 10 г/л.

В ходе исследований получили 2 зависимости: выхода по току и выхода мелкой фракции от концентрации янтарной кислоты в электролите при разных концентрациях серной кислоты (таблица 6, рисунки 15, 16).

Таблица 6 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов в присутствии янтарной кислоты и разной концентрации серной кислоты в составе электролита

Концентрация янтарной кислоты (C _{янт.к.}), г/л	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (Π), %	Выход мелкой фракции (Q _{м.ф.}), %
C _{H2SO4} = 50 г/л			
0,1	0,75	63,32	75,4
1,0	0,70	59,09	77,2
5,0	0,52	43,90	81,6
8,0	0,43	36,30	Образуется медное покрытие
10,0	0,40	33,76	
C _{H2SO4} = 90 г/л			
0,1	0,91	76,82	77,8
1,0	0,72	60,68	83,4
5,0	0,58	48,96	88,7
8,0	0,50	42,21	Образуется медное покрытие
10,0	0,46	38,83	

В ходе электролиза наблюдали, что с ростом концентрации янтарной кислоты в электролите медный порошок становится более темным по цвету, а при концентрации янтарной кислоты в составе электролита 8 и 10 г/л образуется медное покрытие, которое не снимается с катода. В области концентраций янтарной кислоты от 0,1 до 5 г/л происходило некоторое увеличение выхода мелкой фракции получаемого медного порошка.

В условиях эксперимента с ростом концентрации янтарной кислоты происходило снижение выхода меди по току, причем вид кривой не зависит от содержания серной кислоты в электролите.

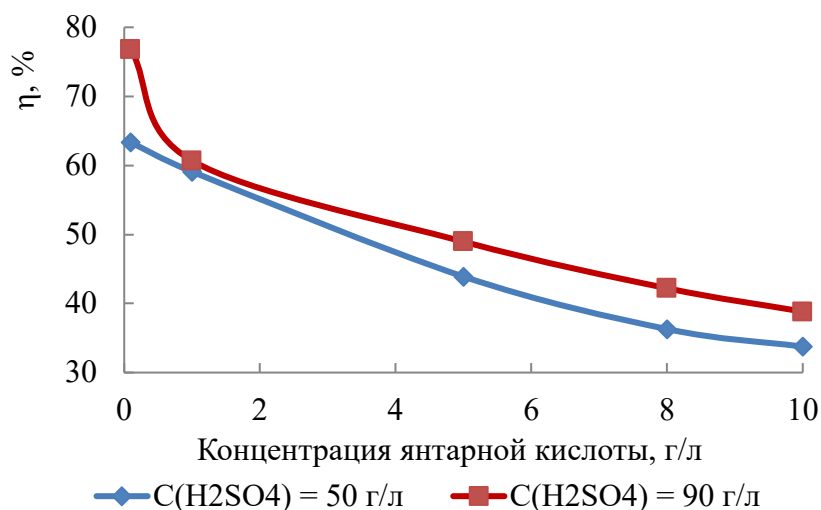
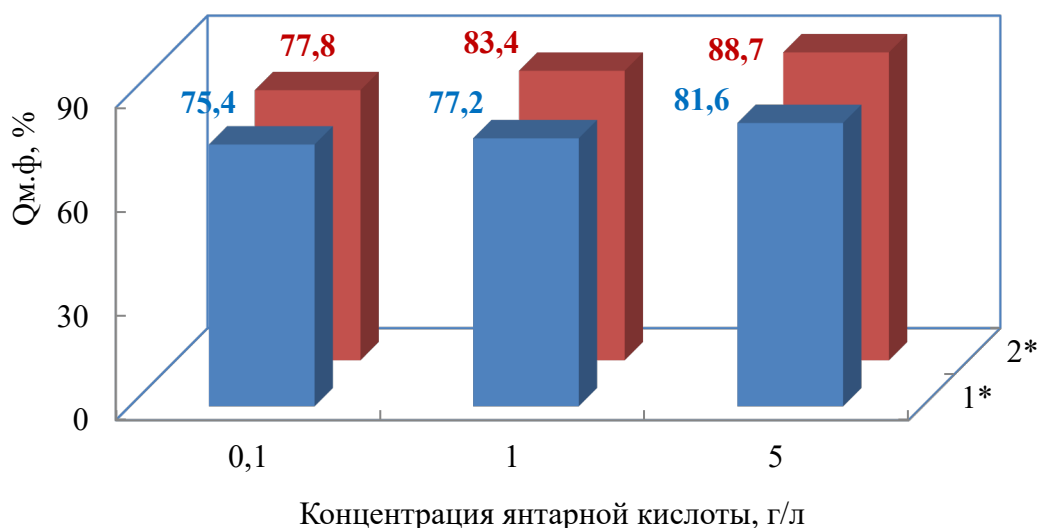


Рисунок 15 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход меди по току при разных концентрациях серной кислоты в электролите



1* – $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50$ г/л; 2* – $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 90$ г/л

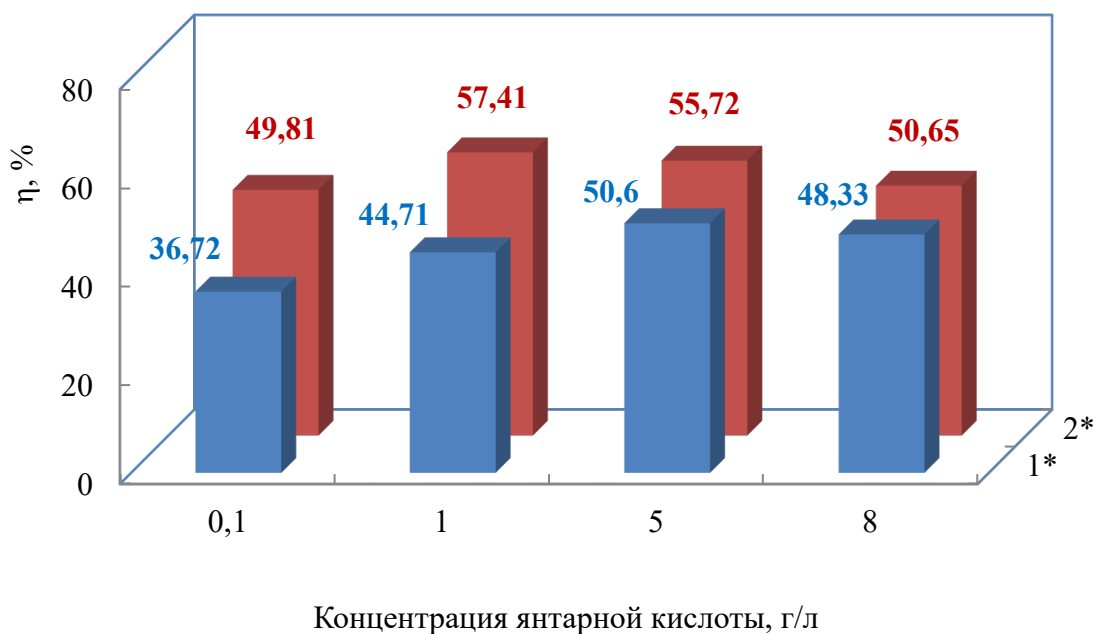
Рисунок 16 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход мелкой фракции при разных концентрациях серной кислоты в электролите

Влияние янтарной кислоты на процесс электроосаждения меди при разных значениях силы тока. Эксперименты проводили в следующих условиях: содержание меди в электролите – 15 г/л, продолжительность электролиза – 10 минут, величина силы тока – 2 и 6 А, содержание серной кислоты в составе электролита – 50 г/л. Содержание янтарной кислоты варьировали в пределах от 0,1 до 8 г/л. Теоретический выход меди по току для проводимых экспериментов составляет: при силе тока 2 А – 0,3948 г; при силе тока 6 А – 1,1845 г.

В ходе исследований получили 2 зависимости: выхода по току и выхода мелкой фракции от концентрации янтарной кислоты в электролите при разных значениях силы тока (таблица 7, рисунки 17, 18).

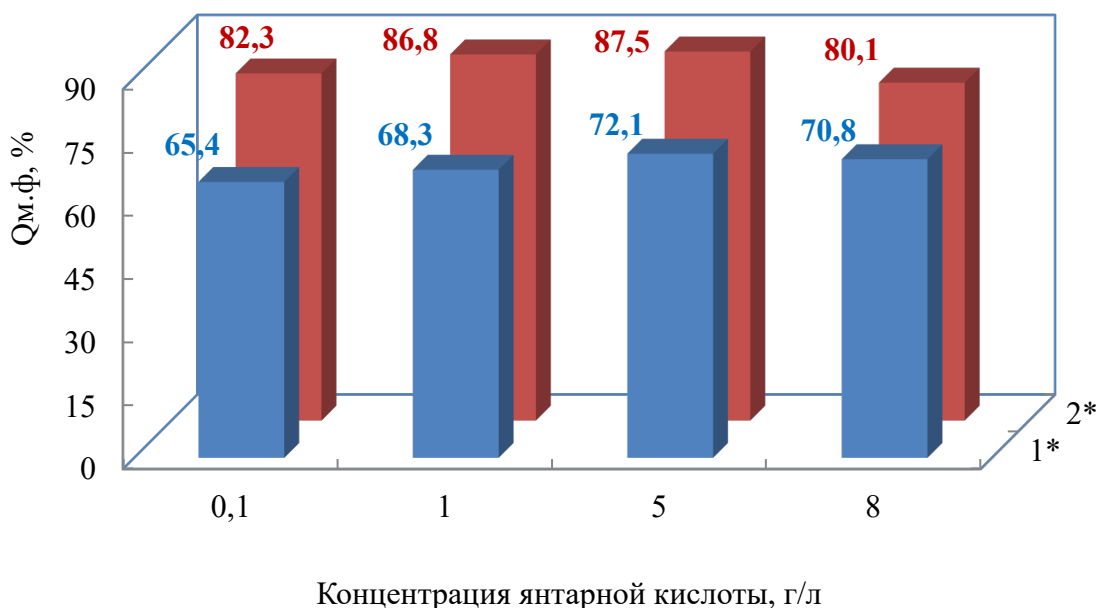
Таблица 7 – Результаты электроосаждения медного порошка из электролитов в присутствии янтарной кислоты и разных значениях силы тока

Концентрация янтарной кислоты ($C_{\text{янт.к.}}$), г/л	Масса осажденного медного порошка, г	Выход по току (η), %	Выход мелкой фракции ($Q_{\text{м.ф.}}$), %
I = 2 А			
0,1	0,1450	36,72	65,4
1,0	0,1765	44,71	68,3
5,0	0,1997	50,60	72,1
8,0	0,1908	48,33	70,8
I = 6 А			
0,1	0,59	49,81	82,3
1,0	0,68	57,41	86,8
5,0	0,66	55,72	87,5
8,0	0,60	50,65	80,1



1* – I = 2 А; 2* – I = 6 А

Рисунок 17 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход меди по току при разных значениях силы тока



1* – I = 2 А; 2* – I = 6 А

Рисунок 16 – Влияние добавки янтарной кислоты на выход мелкой фракции при разных значениях силы тока

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальная концентрация янтарной кислоты в исследуемых условиях – 5 г/л, дальнейшее повышение содержания янтарной кислоты в составе электролита вызывает снижение как выхода по току, так и выхода мелкой фракции.

2.5 Изучение структуры получаемого медного порошка

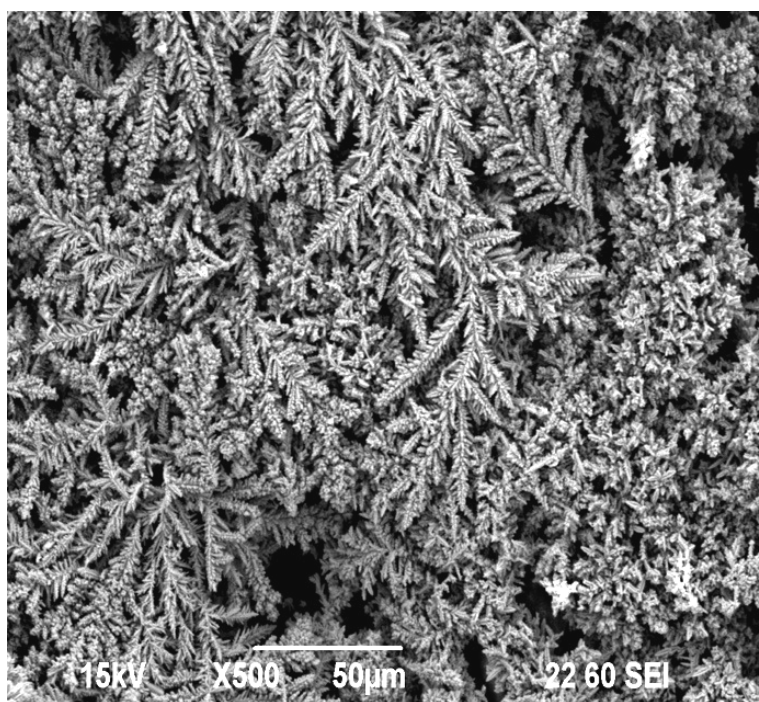
Изучение структуры получаемого медного порошка производили на низковакуумном растровом электронном микроскопе JeolJSM-6490 LA(рисунок 19)при увеличении до 300 000 раз с разрешением до 3 нм.

Медный порошок получали из сульфатного медьсодержащего электролита без введения и с введением в его состав янтарной кислоты. В первом случае условия получения порошков были следующими: сила тока – 6 А; концентрация серной кислоты – 50 г/л; содержание меди в электролите – 15 г/л; продолжительность электролиза – 10 минут. В втором случае все условия были идентичными, в электролит добавляли 2 г/л янтарной кислоты. Полученные на электронном микроскопе микрофотографии показаны на рисунках 20 и 21.

Как видно на микрофотографиях, структура получаемых порошков в обоих случаях – дендритная, но форма и разветвленность дендритов получилась разная.

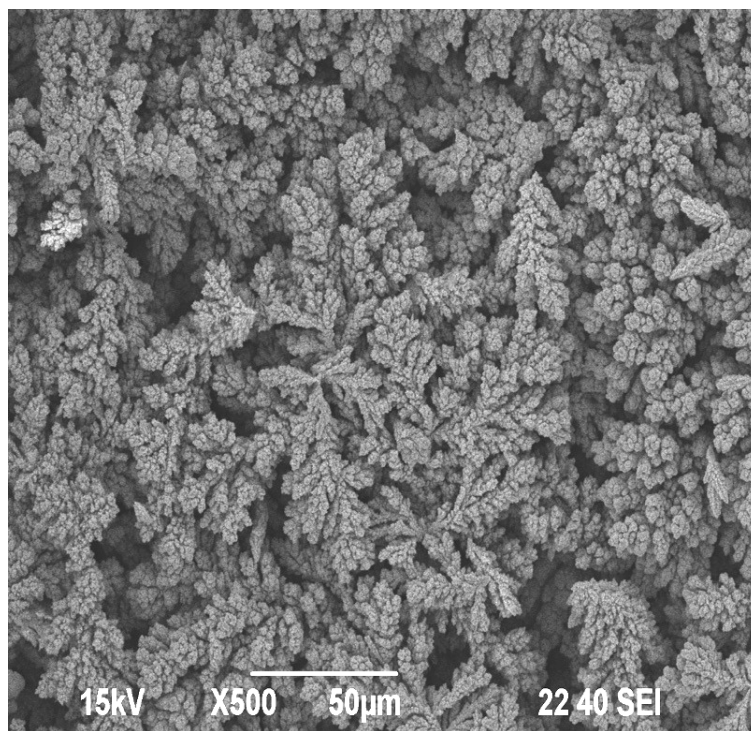


Рисунок 19 – Электронный микроскоп марки JeolJSM-6490 LA



Состав электролита: $C_{H_2SO_4} = 50$ г/л; $C_{Cu} = 15$ г/л

Рисунок 20 – Микрофотография порошка меди, полученного при электроосаждении из электролита без добавки янтарной кислоты



Состав электролита: $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 50$ г/л; $\text{C}_{\text{Cu}} = 15$ г/л; $\text{C}_{\text{янт. к-ты}} = 2$ г/л

Рисунок 21 – Микрофотография порошка меди, полученного при электроосаждении из электролита с добавкой янтарной кислоты

Как видим, структура медного порошка, полученного при электроосаждении из электролита с добавкой янтарной кислоты несколько отличается от структуры медного порошка, полученного без добавки янтарной кислоты: дендритные ветви стали мельче и менее разветвленными, в то же время заметно, что на дендритных веточках отчетливо видны зерна медного порошка. Такое явление вполне может быть связано с тем, что янтарная кислота тормозит скорость электроосаждения и не дает разрастаться дендритам в пространстве из-за ее экранирования активных центров кристаллизации.

Выводы по разделу 2:

1) при электроосаждении медного порошка без добавки янтарной кислоты:

а) с ростом содержания меди в составе электролита увеличивается выход по току и наблюдается снижение выхода мелкой фракции. Получение медного порошка мелкой фракции ($-0,04$ мм) следует производить при содержании меди в составе электролита 10-15 г/л, при этом достигается выход по току 76,2-83,8 %;

б) рост концентрации серной кислоты в составе электролита способствует увеличению выхода меди по току и выхода мелкой фракции;

в) ход кривой зависимости выхода по току от силы тока почти прямолинеен, а выхода мелкой фракции от силы тока имеет максимум при 8 А. Это может быть связано с тем, что при повышении силы тока на катоде

скорость образования центров кристаллизации меди очень высокая, области роста кристаллитов быстро перекрывают друг друга и кристаллиты срастаются между собой, поэтому появляются крупные дендритные образования;

2) при электроосаждении медного порошка в присутствии янтарной кислоты:

а) при добавке в состав электролита янтарной кислоты происходит уменьшение выхода меди по току независимо от концентрации меди, черной кислоты и величины силы тока;

б) выход мелкой фракции медного порошка увеличивается и максимален в области концентраций янтарной кислоты от 2 до 5 г/л;

в) при повышении концентрации янтарной кислоты более 5 г/л порошок получается более темного цвета и плохо снимается с катода;

3) структура медного порошка, полученного при электроосаждении из электролита с добавкой янтарной кислоты несколько отличается от структуры медного порошка, полученного без добавки янтарной кислоты: дендритные ветви становятся мельче и менее разветвленными, в то же время заметно, что на дендритных веточках отчетливо видны зерна медного порошка;

4) добавку янтарной кислоты в состав электролита можно рекомендовать только для решения задачи получения мелкодисперсного медного порошка с выходом мелкой фракции ($-0,4$ мм) более 80 %.

3 Экономическая часть

Данная дипломная работа выполнялась в лаборатории с использованием технологического и аналитического оборудования. На все лабораторное оборудование имеются годовые отчисления на его восстановление из-за морального и физического старения – амортизационные отчисления. Также к затратам на проведение исследований относятся затраты на основные и вспомогательные материалы, расходы на электроэнергию, потребляемую холодную воду и заработная плата научного руководителя за руководство дипломной работой [28].

Расчет затрат на проведение исследований рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{НИР}} = Z_{\text{О.В.М}} + Z_{\text{Э/Э}} + Z_{\text{З.П.}} + Z_{\text{Х.В.}} + Z_{\text{АО}}, \quad (34)$$

где $Z_{\text{НИР}}$ - общая себестоимость исследования;
 $Z_{\text{О.В.М}}$ - затраты на основные и вспомогательные материалы;
 $Z_{\text{Э/Э}}$ - затраты на электроэнергию;
 $Z_{\text{Х.В.}}$ - затраты на холодную воду;
 $Z_{\text{З.П.}}$ - заработная плата;
 $Z_{\text{АО}}$ - амортизационные отчисления.

Расчет затрат на основные и вспомогательные материалы. В расчет внесены расходы на основные и вспомогательные материалы, которые были использованы при проведении экспериментов и выполнении химических анализов. Результаты расчета приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов на работу	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Пятиводный сульфат меди, кг	1,25	2200	2750
Серная кислота (98 %), л	0,5	1300	650
Янтарная кислота, кг	0,2	1600	320
Глицерин, л	0,5	1800	900
Дистиллированная вода, л	50	30	1500
Фильтровальная бумага, уп.	3	800	2400
Наждачная бумага, м ²	1,5	700	1050
Пипетка, шт.	2	500	1000
Стакан, шт.	2	700	1400
Мерная колба (1000 мл), шт.	1	1500	1500
Бюретка, шт.	1	3000	3000
Бутыль, шт.	5	800	4000
Стеклянная палочка, шт.	2	200	400

Продолжение таблицы 8

Наименование материалов	Расход материалов на работу	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Листовая медь, кг	0,7	4500	3150
Иодид калия, кг	0,2	32000	6400
Тиосульфат натрия (фиксанал), шт.	2	700	1400
Крахмал, кг	0,05	500	25
Бюкс, шт.	10	700	7000
Магниты к магнитной мешалке, шт.	2	800	1600
Итого З _{О.В.М.} :			40445

Таким образом, затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 40445тг.

Расчет затрат на электроэнергию. В расчет затрат входят: потребление электроэнергии установкой для электролиза, использование освещения и работа дистиллятора. Результаты расчета приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Потребляемая мощность, кВт/ч	Продолжительность работы, ч	Стоимость единицы электроэнергии, тг	Общая стоимость, тг
Установка для электролиза	0,7	100	19,17	1341,90
Дистиллятор	2,0	50		1917,00
Освещение (10 ламп ЛД-80)	10*0,08	15		12,00
Итого Зэ/э:				3270,90

Таким образом, затраты на электроэнергию составили 3270,90 тг.

Расчет затрат на холодную воду. В расчет затрат входят затраты воды на приготовление растворов и промывку получаемого порошка по количеству опытов и расход воды на мытье химической посуды. Расход холодной воды рассчитывается на 60 опытов. В среднем на один опыт расходуется 2 литра воды, на 60 опытов – 120 литров воды. Расход воды на мытье химической посуды составляет 3 м³. Общий расход холодной воды составит 3,12 м³.

Стоимость 1 м³ холодной воды с учетом затрат на канализацию составляет 161,13 тг., тогда 3,12 м³ будут стоить:

$$З_{х.в.} = 3,12 * 161,13 \approx 502,73 \text{ тг.} \quad (35)$$

Таким образом, для выполнения работы было использовано 3,12 м³ холодной воды, на что израсходовано 502,73 тг.

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 10. Установленные начисления в индивидуальный подоходный налог (21 %) и начисления в фонд занятости (2 %) [29], определяются от общей суммы выплачиваемой заработной платы.

Таблица 10 – Расходы на заработную плату и начисления (З.п.)

Количество работающих	Заработная плата на 1 дипломную работу, тг	Социальные отчисления (21 %), тг	Начисления в фонд занятости (2 %), тг	Всего, тг
2	3000,0	630,0	60,0	3690,0

Расчет амортизационных отчислений. Норму амортизации (H_a) и суммы расходов на амортизацию будем определять по сроку службы оборудования согласно формуле:

$$H_a = \frac{100}{B}, \quad (36)$$

где B – срок службы оборудования.

В работе были использованы: установка для электролиза, куда входили источник постоянного тока и магнитная мешалка; дистиллятор; сушильный шкаф и аналитические весы. Расчет амортизационных отчислений для оборудования, используемого в ходе работы, приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Амортизационные отчисления на оборудование

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг.	Годовая стоимость, тг	H_a , %	Годовая сумма амортизации, тг
Источник постоянного тока	10	1	64000	64000	10	6400
Магнитная мешалка	10	1	240000	240000	10	24000
Дистиллятор	10	1	90000	90000	10	9000
Итого ЗАО				394000		39400

Дипломная работа выполнялась в течение 3 месяцев, следовательно, затраты на амортизацию оборудования фактически составили:

$$З_{АО} = 39400 \cdot 3 / 12 = 9850 \text{ тг.} \quad (37)$$

Анализ стоимости оборудования позволяет сделать вывод, что наиболее дорогостоящими являются дистиллятор и магнитная мешалка, стоимость которых составляет 83,75 % от всей суммы стоимости оборудования, используемого в работе.

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 394000 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 39400 тг. За три месяца работы сумма амортизационных отчислений – 9850 тг.

Расчет общей суммы затрат на выполнение настоящей дипломной работы приведен в таблице 12 и на рисунке 22.

Таблица 12 – Общие затраты на выполнение дипломной работы

Наименование затрат	Сумма затрат, тг	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы	40445,00	44,81
Электричество	3270,90	3,62
Холодная вода	502,73	0,56
Заработная плата с отчислением	3690,00	4,09
Амортизационные отчисления за три месяца	9850,00	10,91
Анализ структуры медного порошка	32500,00	36,01
Итого:	90258,63	100,00

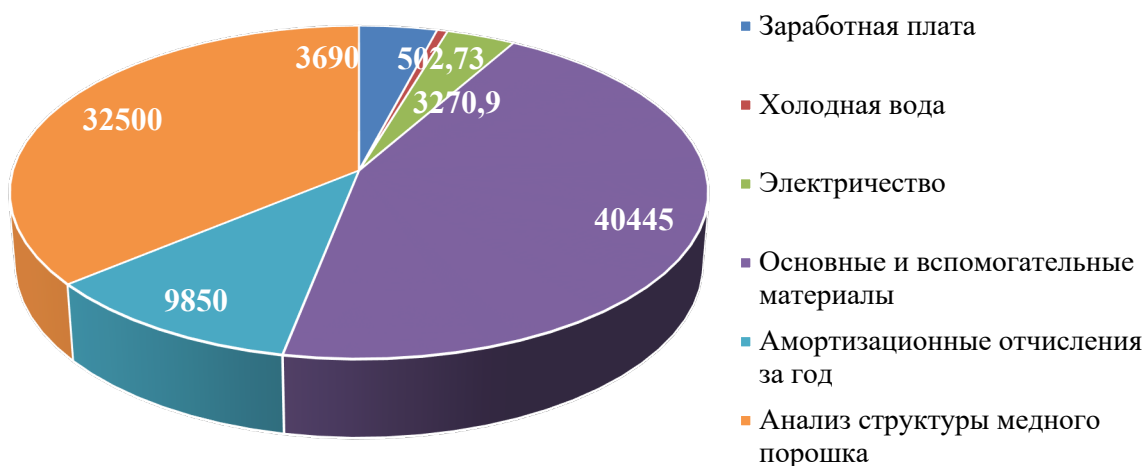


Рисунок 22 – Затраты на выполнение дипломной работы

В расчет общей суммы затрат дополнительно вошли расходы на выполнение анализа структуры медного порошка с помощью электронного микроскопа, которые составили 35700 тг.

Выводы по разделу 3:

– расчет экономических затрат на выполнение дипломной работы показал, что основную часть затрат составляют расходы на основные и вспомогательные материалы (44,81 %) и расходы на выполнение анализа структуры медного порошка (36,01 %);

– расходы могут быть снижены за счет оптимизации выполнения экспериментов и использовании оборудования, химической посуды и некоторых материалов для выполнения других исследовательских работ.

4 Безопасность и охрана труда

4.1 Организация безопасной работы в лаборатории

Данная часть дипломной работы написана с учетом законов Республики Казахстан, в частности при выполнении работы соблюдался Трудовой Кодекс республики Казахстан [30].

Дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института промышленной инженерии и металлургии. (ГМК, ауд. 302). Лаборатория, в которой располагалось рабочее место дипломанта, по своему строению и наличию оборудования соответствует функциональному назначению и всем требованиям безопасности и охраны труда.

Аварийные пути для выхода студентов и сотрудников из помещения всегда остаются свободными за счет рационального расположения лабораторной мебели в лаборатории и выводят в безопасную зону – за пределы лаборатории за счет двух выходов, имеющих в лаборатории.

При выполнении настоящей дипломной работы имелись следующие средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб электролита.

Температура в помещении соответствует требованиям для учебного заведения, естественного освещения достаточно за счет имеющихся 5 окон, в вечернее время освещение искусственное, создаваемое потолочными люминесцентными спаренными лампами (10 штук). То есть лаборатория по организации освещения соответствует нормам безопасности.

Дипломная работа посвящена электролизу меди из водных растворов, безопасность работы при выполнении исследований при этом относится к одному из разделов Технического регламента «Требования к безопасности процессов металлургических производств» [31], который разработан в соответствии с законами Республики Казахстан от 3 апреля 2002 года "О промышленной безопасности на опасных производственных объектах" и от 9 ноября 2004 года "О техническом регулировании".

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

В лаборатории возможно стечение обстоятельств (вследствие не предусмотренного контакта людей с оборудованием и материалами, нарушений технологического процесса, ошибочных действий персонала и т.д.), при котором возникает опасность мгновенного повреждения организма, создается возможность травмирования. Анализ опасных и вредных производственных факторов показал, что при работе могут произойти:

- поражение электрическим током;
- дискомфорт и ухудшение зрения при не достаточности освещением рабочего места;
- отравление химическими веществами;
- поражение при возникновении пожара.

Характеристика используемых в работе реактивов по предельно-допустимым концентрациям и токсичности приведена в таблице 13.

Таблица 13 – Токсикологическая характеристика веществ

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Характеристика воздействия на организм	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Медьсодержащие растворы	Жидкость	Раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, желудочно-кишечного тракта, глаз. При попадании препаратов меди в дыхательные пути может развиваться «меднопротравная» лихорадка, при тяжелых формах отравления – поражение печени, гемолитическая анемия, гематурия, диффузный некротический нефроз. При попадании на кожные покровы – дерматиты, экзема	0,1	3
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	Жидкость	Раздражает дыхательные пути, вызывает ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа	5	2
Янтарная кислота	Твёрдое вещество	Может вызывать раздражение слизистых оболочек пищевода, желудка, кишечника, дыхательных путей и кожных покровов	3	4

Таким образом, наиболее опасны серная кислота и медьсодержащие растворы. Поэтому работать с ними необходимо в перчатках и халате.

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

Обеспечение безопасности при работе с электроприборами. Устройство и эксплуатация электротехнических установок, должны соответствовать обязательным для всех правилам устройства и эксплуатации электротехнических установок.

Для предотвращения поражения рабочего персонала током в КазНИТУ имени К.И. Сатпаева предусмотрены следующие правила безопасности:

- лица, использующие в процессе работы электрические приборы должны знать их паспортные данные, правила обращения с ними, а также инструкции по эксплуатации;
- запрещается использование электрических приборов с ветхой электропроводной и поврежденной изоляцией;
- нельзя оставлять электрические приборы, включенные в сеть без присмотра;
- электронагревательные приборы необходимо устанавливать вдали от сгораемых конструкций, предметов и материалов;
- все неисправности электрических приборов, розеток, вилок должны устранять квалифицированные специалисты;
- контакты электроаппаратуры должны быть надежными и исключать образование больших переходных сопротивлений и искрения;
- в случае поражения электрическим током, пострадавшего необходимо срочно освободить от действия тока – оттянув его сухую одежду от токоведущих частей или отключить электропитание. Оказать первую доврачебную помощь;
- каждый сотрудник перед окончанием рабочего дня должен выключить из электророзеток все электропотребители, перекрыть водяные линии;
- перед окончанием работы выключить электроэнергию общим рубильником.

Все электроустановки должны быть обязательно заземлены. Заземляющим проводником называется проводник, соединяющий оборудование с заземлителем. Заземление подразделяют на: рабочее – обеспечивающее работу главной установки и защитное – служит для безопасности людей.

Устройство и эксплуатация электротехнических установок должны соответствовать обязательным для всех правилам устройства и эксплуатации электротехнических установок. Для уменьшения попадания обслуживающего персонала под ток необходимо производить монтаж в резиновых перчатках, с использованием изолированных инструментов [32].

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. В КазНИТУ имени К.И. Сатпаева действуют следующие организационные противопожарные мероприятия: запрещение курения, запрещение пользования

открытым огнем, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо выключить вентиляцию и электроприборы, обеспечить прекращение подачи в помещение горючих газов и кислорода, удалить из помещения горючие вещества, ценные бумаги и оборудование; немедленно сообщить в пожарную охрану по телефону 101; одновременно с принятием всех мер, приступить к ликвидации пожара имеющимися первичными средствами пожаротушения [33].

Обеспечение безопасности при работе с химическими реактивами. Вещества, способные вызвать отравление относятся к токсичным. Токсичные вещества проникают в организм тремя путями: через дыхательные пути, через пищеварительный тракт и через кожу [34]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которых их потом нейтрализовали. При работе с кислотами и щелочами соблюдали специальные правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш.

Выводы по разделу 4:

- рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, который показал, что наиболее опасными являются работы с электрическим оборудованием и химическими реактивами;
- показаны приемы и методы организации безопасных работ, применяемых в лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа;
- рассмотрено обеспечение пожарной безопасности в помещении лаборатории и меры, предусматриваемые при возникновении пожара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения дипломной работы решены все поставленные задачи, достигнута цель дипломной работы. Приведенные теоретические сведения и полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1) *по критическому анализу литературных данных:*

– в Республике Казахстан имеются достаточные запасы меднорудного сырья, хорошо налажено производство металлической меди, однако производство медного порошка отсутствует;

– в химическом отношении медь является малоактивным металлом, в водных растворах присутствует в виде простых и комплексных катионов;

– в настоящее время электролитический метод получения медного порошка является наиболее распространенным;

– получению катодного осадка меди в виде порошка благоприятствуют:

а) высокая плотность тока;

б) малая концентрация металла в электролите;

в) повышение кислотности электролита;

г) низкая температура;

д) отсутствие перемешивания;

е) подавление конвекции;

– на качество медного порошка оказывает существенное влияние добавка в электролит поверхностно-активных веществ, в качестве которых часто выступают органические соединения;

– порошковая медь находит довольно широкое применение, поэтому ее получение может быть для Республики Казахстан перспективным;

2) *по экспериментальной части:*

– при электроосаждении медного порошка без добавки янтарной кислоты:

а) с ростом содержания меди в составе электролита увеличивается выход по току и наблюдается снижение выхода мелкой фракции. Получение медного порошка мелкой фракции ($-0,04$ мм) следует производить при содержании меди в составе электролита 10-15 г/л, при этом достигается выход по току 76,2-83,8 %;

б) рост концентрации серной кислоты в составе электролита способствует увеличению выхода меди по току и выхода мелкой фракции;

в) ход кривой зависимости выхода по току от силы тока почти прямолинеен, а выхода мелкой фракции от силы тока имеет максимум при 8 А. Это может быть связано с тем, что при повышении силы тока на катоде скорость образования центров кристаллизации меди очень высокая, области роста кристаллитов быстро перекрывают друг друга и кристаллиты срастаются между собой, поэтому появляются крупные дендритные образования;

– при электроосаждении медного порошка в присутствии янтарной кислоты:

а) при добавке в состав электролита янтарной кислоты происходит уменьшение выхода меди по току независимо от концентрации меди, черной кислоты и величины силы тока;

б) выход мелкой фракции медного порошка увеличивается и максимален в области концентраций янтарной кислоты от 2 до 5 г/л;

в) при повышении концентрации янтарной кислоты более 5 г/л порошок получается более темного цвета и плохо снимается с катода;

– структура медного порошка, полученного при электроосаждении из электролита с добавкой янтарной кислоты несколько отличается от структуры медного порошка, полученного без добавки янтарной кислоты: дендритные ветви становятся мельче и менее разветвленными, в то же время заметно, что на дендритных веточках отчетливо видны зерна медного порошка;

– добавку янтарной кислоты в состав электролита можно рекомендовать только для решения задачи получения мелкодисперсного медного порошка с выходом мелкой фракции ($-0,4$ мм) более 80 %;

3) по экономической части:

– расчет экономических затрат на выполнение дипломной работы показал, что основную часть затрат составляют расходы на основные и вспомогательные материалы (44,81 %) и расходы на выполнение анализа структуры медного порошка (36,01 %);

– расходы могут быть снижены за счет оптимизации выполнения экспериментов и использования оборудования, химической посуды и некоторых материалов для выполнения других исследовательских работ;

4) по разделу «Безопасность и охрана труда»:

– рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, который показал, что наиболее опасными являются работы с электрическим оборудованием и химическими реактивами;

– показаны приемы и методы организации безопасных работ, применяемых в лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа;

– рассмотрено обеспечение пожарной безопасности в помещении лаборатории и меры, предусматриваемые при возникновении пожара.

Познавательная и научная ценность работы выражены в том, что исследован процесс электроосаждения медного порошка из сульфатного электролита с добавлением в его состав янтарной кислоты, показано влияние технологических факторов на процесс электролиза, что может быть полезным в дальнейшем изучении процесса электроосаждения медного порошка.

Социальная ценность работы определена разработанными мероприятиями по охране труда; разработка технологии электроосаждения в присутствии янтарной кислоты позволит получать медный порошок меньшей крупности без дополнительного измельчения, что поможет в организации производства медного порошка в Республике Казахстан.

Результаты работы могут быть использованы при разработке научных проектов по электроосаждению меди в присутствии поверхностно-активных веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стратегии и программы. Государственная программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан. – Электронный ресурс: https://www.akorda.kz/ru/official_documents/strategies_and_programs Дата обращения к сайту – 11.01.2021.
- 2 Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов. – М.: Металлургия, 1998
- 3 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Особенности порошкообразования при электролизе меди // Промышленность Казахстана. – 2005. - №8. – С.70-71.
- 4 Романов Г.А., Курбатов А.П., Сулейманова Г.А. и др. Влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение некоторых металлов // Материалы междунар. конф. «Современные технологии добычи и производства цветных металлов». – Усть-Каменогорск, 2004. – С.167-173.
- 5 Медь. – Электронный ресурс: [https://ru.wikipedia.org/wiki/ Медь](https://ru.wikipedia.org/wiki/Медь) Дата обращения к сайту - 18.01.2021.
- 6 Почти вся необработанная медь и медные сплавы уходят на экспорт // Первый евразийский деловой журнал «Бизнес-мир. Казахстан». – Электронный ресурс: <https://businessmir.kz/2020/03/18/pochti-vsya-neobrabotannaya-med-i-mednye-splavy-uhodyat-na-eksport/> Дата обращения к сайту - 18.01.2021.
- 7 Категория: Месторождения меди в Казахстане. – Электронный ресурс: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Категория:Месторождения меди Казахстан](https://ru.wikipedia.org/wiki/Категория:Месторождения_меди_Казахстана) Дата обращения к сайту - 23.01.2021.
- 8 Империя «Казахмыса»: В чьих руках медные ресурсы Казахстана. – Электронный ресурс: <https://knews.kg/2021/03/14/imperiya-kazahmysa-v-chih-rukah-mednye-resursy-kazahstana/> Дата обращения к сайту - 25.01.2021.
- 9 Алиев И.И. Электротехнический справочник. Т.1. – М.: ИП РадиоСофт, 2006. – С. 246.
- 10 Свойства меди. - Электронный ресурс: <http://www.alhimikov.net/Медь> Дата обращения к сайту - 18.02.2021.
- 11 Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Пашков Д.Г., Аммиачная гидрометаллургия. – Новосибирск: Наука, 2001. – 196 с.
- 12 Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. – Версия 1.0. – Электронный ресурс: курс лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – Электронные данные (5 мб).
- 13 Искаков В.Т. Электролиз меди / Учебное пособие. – М.: Гос. научно-техн. издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 270 с.
- 14 Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. – М.: МИСиС, 2001. – 288 с.
- 15 Буланов В.Я., Квартер Л.И., Долгаль Т.В. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 254 с.

16 Предпатент KZA 18275 РК. Способ получения медного порошка электролизом / Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. – № 2005/1004.1., заявл. 12.08.2005; опубл. 15.02.2007, Бюл. №2.

17 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Влияние ПАВ фенольного ряда на электроосаждение медных порошков // Материалы междунар. конф. «Актуальные проблемы науки и образования в области химии и биологии». – Алматы, 2005. – С.221-225.

18 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А., Влияние катодной плотности тока на осаждение медных порошков // Вестник КазНУ, серия химическая. - №2(38). – 2005. – С.108-112.

19 Номберт М.И. Производства медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.

20 Роман О.В., Аруначалам В.С., Федоренко И.М. Актуальные проблемы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1990. – 231 с.

21 А.С. СССР 1708939 SU, C25C 5/02. Способ получения медного порошка/ Усольцева Е.Е., Мурашова И.Б., Помосов А.В., Федорова И.И., Дорофеева Н.Д., Можар Л.П., Табатчикова Л.П. – № 4704867/02., заявл. 14.06.1989; опубл. 30.01.1992; Бюл. № 4.

22 Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. – М.: Наука, 1969. – 243 с.

23 Порошки цветных металлов: Справочник. / Под ред. С.С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1997. – 198 с.

24 Медь. – Электронный ресурс: http://melita.com.ua/spravochnik_med.html Дата обращения к сайту - 24.02.2021.

25 Компания «Металлургический Стиль». Медный порошок. – Электронный ресурс: http://www.ooostil.ru/poroshki_mednii.shtml Дата обращения к сайту - 10.04.2021.

26 Янтарная кислота. – Электронный ресурс: https://ru.wikipedia.org/wiki/Янтарная_кислота Дата обращения к сайту - 27.02.2021.

27 Кудрявцев Н.Т., Кругликов С.С., Бахчисаранцян Н.Г. Электроосаждение металлов и сплавов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1961. – 208 с.

28 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия. – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с

29 Прусакова М. Ю. Оценка финансового состояния предприятия. Методики и приемы. – М.: Вершина, 2008. – 80 с.

30 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 Февраля 2004 г. 528-II 3. – Электронный ресурс: http://continent-online.com/Document/?doc_id=1046840 Дата обращения к сайту - 28.04.2021.

31 Трудовой кодекс Республики Казахстан по состоянию на 07.07.2020 г. – Электронный ресурс: <https://www.enpf.kz/upload/medialibrary/d8d/d8de196c57d293fb276d769e95b4a584.pdf32> Дата обращения к сайту - 18.05.2021.

32 Мельник В. Д. Малинин, А. А. Охрана труда при ремонтах металлургических агрегатов. - Киев: Техника, 1983. - 111 с.

33 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. – Электронный ресурс: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/Z960000048> Дата обращения к сайту - 18.05.2021.

34 Горшкова С.И. Производственная эргономика. – М.: Медицина, 1979. – 312 с.