МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов

УДК 669.33+66.087.7(043)

На правах рукописи

Гайнуллиев Асланбек Әнуарбекұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Изучение процесса электролитического осаждения меди из сульфатно-сульфаматных электролитов в присутствии этиленгликоля
Направление подготовки	7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Научный руководитель
канд. техн. наук
_____Усольцева Г.А.
«26» мая 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент
канд. техн. наук
_____ Койжанова А.К.
«08» июня 2022 г.

Нормоконтроль
канд. техн. наук
_____Коныратбекова С.С.
«08» июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
_____Чепуштанова Т.А.
«08» июня 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов

7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
_____Чепуштанова Т.А.
«__20__»_____января____2021 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту *Гайнуллиеву Асланбеку Әнуарбекұлы*
Тема: *Изучение процесса электролитического осаждения меди из сульфатно-сульфаматных электролитов в присутствии этиленгликоля*
Утверждена *приказом Ректора Университета № 2026 от «03» ноября 2020 г.*
Срок сдачи законченный диссертации *«25» мая 2022 г.*
Исходные данные к магистерской диссертации: *литературные сведения по электроосаждению меди, оборудование для проведения исследований.*
Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:
а) введение, в котором отразить актуальность и новизну работы;
б) критический анализ литературы по электроосаждению меди;
в) исходные материалы и методы исследований;
г) экспериментальная часть по изучению электроосаждения меди из сульфатно-сульфаматных растворов в присутствии этиленгликоля;
д) заключение, в котором дать выводы по выполненным исследованиям.
Перечень графического материала: *15 слайдов с результатами исследований.*
Рекомендуемая литература:

1 Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 2001. – 245 с.

2 Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.

3 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.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Введение	01.06.2021 г.	
Критический анализ литературных источников	20.09.2021 г.	
Экспериментальная часть	19.02.2022 г.	
Экономическая часть	12.05.2022 г.	
Заключение	22.05.2022 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ней разделов

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	**Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)**	**Дата подписания**	**Подпись**
Введение	Г.А. Усольцева канд. техн. наук	20.08.2021	
Критический анализ литературных источников		25.11.2021	
Экспериментальная часть		26.04.2022	
Экономическая часть		23.05.2022	
Заключение		23.05.2022	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова канд. техн. наук	08.06.2022	

Научный руководитель_____Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся _____Гайнуллиев А.Ә.

Дата «26» января 2021 г.

АҢДАТПА

Магистрлік диссертация 70 беттен тұрады, 3 бөлімнен, 8 кестеден, 14 суреттен, 1 қосымшадан және 49 әдеби дереккөзден тұрады.

Жұмыстың мақсаты сульфамин қышқылы мен этиленгликольдің сульфат электролитінен мыс ұнтағын электролиттік тұндыру процесіне әсерін зерттеу болып табылады.

Зерттеу нысандары сульфамин қышқылы мен этиленгликоль қосылған сульфатты электролит және алынған электролитті мыс ұнтағы және ықшам металл мыс болды.

Жұмыста электролиттік әдіспен сульфамин қышқылы мен этиленгликоль қосылған күкірт қышқылы ерітінділерінен мыс ұнтағын алу бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Зерттеулер көрсеткендей:

– мыс катодын қолдану арқылы электролиз кезінде аз мөлшерде этиленгликоль сульфатты мыс электролитіне қоспа дамыған дендрит құрылымы бар ұсақ дисперсті мыс ұнтағын алуға ықпал етеді, алайда мыс ұнтағы қараңғы болып шықты, яғни оның тотығуына ықпал ететін жағдайлар болды;

– электролиттегі этиленгликоль концентрациясының жоғарылауы электролиз кезінде мыс дендриттерінің іріленуіне және сфералық пішіндегі дәндердің пайда болуына әкеледі;

– сульфамин қышқылын күкіртқышқылды электролитке қосу анодтың еруін жеделдетуге және ерітіндіде мыс ионының жиналуына ықпал етеді, нәтижесінде ұнтақ емес, ықшам металл мыс құйылған жағдай туындайды;

– электролит құрамында этиленгликоль мен сульфамин қышқылының бірге болуы аз оксиленді мыс өнімін алуға ықпал етеді-алынған мыс ұнтағы ашық қызғылт түсті болды.

Жұмыста зерттеу шығындары бойынша қажетті экономикалық есептеулер жүргізілді.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация изложена на 70 страницах, содержит 3 раздела, 8 таблиц, 14 рисунков, 1 приложение и 49 литературных источников.

Целью работы является изучение влияние сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка из сульфатного электролита.

Объектами исследований являлись сульфатный электролит с добавкой сульфаминовой кислоты и этиленгликоля и получаемый электролитический медный порошок и компактная металлическая медь.

В работе приведены результаты исследований по получению медного порошка из сернокислых растворов с добавкой сульфаминовой кислоты и этиленгликоля электролитическим методом.

Исследования показали, что:

– добавка в сульфатный медьсодержащий электролит небольшого количества этиленгликоля при электролизе с использованием медного катода способствует получению мелкодисперсного медного порошка с развитой дендритной структурой, однако медный порошок получался темным, т.е. возникали условия, способствующие его окислению;

– повышение концентрации этиленгликоля в электролите вызывает укрупнение дендритов меди при электролизе и появление зерен сферической формы;

– добавка сульфаминовой кислоты в сернокислый электролит способствует ускорению анодного растворения и накоплению ионом меди в растворе, как следствие возникает ситуация, когда осаждается не порошкообразная, а компактная металлическая медь;

– совместное присутствие этиленгликоля и сульфаминовой кислоты в составе электролита способствует получению окисленного медного продукта.

В работе выполнены необходимые экономические расчеты по затратам на исследования.

ANNOTATION

The Master's thesis is presented on 70 pages, contains 3 sections, 8 tables, 14 figures, 1 appendix and 49 literary sources.

The aim of the work is to study the effect of sulfamic acid and ethylene glycol on the process of electrolytic deposition of copper powder from sulfate electrolyte.

The objects of research were a sulfate electrolyte with the addition of sulfamic acid and ethylene glycol and the resulting electrolytic copper powder and compact metallic copper.

The paper presents the results of studies on the production of copper powder from sulfuric acid solutions with the addition of sulfamic acid and ethylene glycol by electrolytic method.

Studies have shown that:

– the addition of a small amount of ethylene glycol to a copper-containing sulfate electrolyte during electrolysis using a copper cathode contributes to the production of a finely dispersed copper powder with a developed dendritic structure, but the copper powder turned out dark, i.e. there were conditions conducive to its oxidation;

– an increase in the concentration of ethylene glycol in the electrolyte causes the enlargement of copper dendrites during electrolysis and the appearance of spherical grains;

– the addition of sulfamic acid to the sulfuric acid electrolyte accelerates the anodic dissolution and accumulation of copper ion in the solution, as a result, a situation arises when compact metallic copper, not powdered, is deposited;

– the combined presence of ethylene glycol and sulfamic acid in the electrolyte contributes to the production of a less oxidized copper product – the resulting copper powder was bright pink.

The necessary economic calculations on research costs are carried out in the work.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Критический анализ литературных источников	11
1.1	Общие сведения о меди	11
1.2	Химические свойства меди и ее соединений	12
1.3	Физические и механические свойства меди	14
1.4	Влияние примесей на свойства меди и сплавов	15
1.5	Получение металлической меди	17
1.6	Получение медных порошков	19
1.6.1	Классификация методов получения медных порошков	19
1.6.2	Получение порошка меди восстановлением из оксидов	20
1.6.3	Получение порошковой меди восстановлением водородом из водных растворов	22
1.6.4	Электролитическое осаждение порошковой меди	23
2	Экспериментальная часть	31
2.1	Методика выполнения эксперимента	31
2.2	Потенциодинамические исследования анодного растворения меди при использовании сернокислого электролита	38
2.3	Потенциодинамические исследования анодного процесса при электролизе меди из электролита в присутствии этиленгликоля	40
2.4	Технологические опыты по изучению влияния этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка	41
2.5	Технологические опыты по изучению влияния этиленгликоля и сульфаминовой кислоты на процесс электролитического осаждения медного порошка	44
3	Экономическая часть	48
	Заключение	55
	Список использованной литературы	57
	Приложение А. Оттиски публикаций по теме исследований	60

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В настоящее время в Республике Казахстан начинает развиваться направление промышленности, связанное с производством порошковых и композиционных материалов, что отражено во многих правительственных документах и в Программе развития Казахстана на период до 2050 г. Порошковые и композиционные материалы находят применение во многих отраслях промышленности и быту, причем особенным спросом пользуются композиционные материалы, полученные на основе порошков металлов. Это вызвано тем, что такие композиционные материалы обладают рядом свойств, которые часто невозможно воспроизвести, используя металлы, сплавы полимеры и т.п. в чистом виде [1].

Методы получения медного порошка разнообразны – это механические, к которым относятся измельчение, диспергирование расплава, распыление взрывом, и физико-химические – химическое осаждение из растворов и газовой фазы и электролиз.

Электролитический метод получения медного порошка получил наибольшее распространение, благодаря его доступности, большому количеству литературных сведений и особенным свойствам получаемого порошка меди.

Однако в настоящее время постоянно требуется порошок, имеющий высокую дисперсность, кроме того необходимо снижать энергетические затраты на его производство. Известно, что на дисперсность медного порошка влияют не только технологические факторы, но и использование добавок органических веществ, которые способствуют повышению дисперсности благодаря своим свойствам образовывать комплексные соединения с медью и влиять на состояние поверхности образующихся кристалликов меди. К таким веществам относятся органические кислоты, спирты, кетоны, ароматические соединения, органические основания и соли [2-5].

Цель работы – изучение влияния сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка из сульфатного электролита.

Задачи работы:

– оценить современное состояние проблемы получения электролитического медного порошка;

– экспериментально установить влияние сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка из сульфатного электролита;

– выявить структуру получаемых электролитических медных порошков;

– выполнить необходимые экономические расчеты.

Научная новизна работы заключается в том, что показано влияние сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на состояние поверхности частиц получаемого медного порошка, связанное с тем, что в прикатодном

пространстве создается накопление молекул органических веществ до определенных концентрационных пределов, вызывающих изменение скорости осаждения меди и, как следствие измельчение или укрупнение осаждаемых кристаллов меди дендритной структуры.

Актуальность проблемы. Широкомасштабного производства медного порошка в Казахстане в настоящее время не имеется, несмотря на то, что возможности для его производства есть и немалые, в частности, на любом металлургическом предприятии, производящем медь легко наладить и производство медного порошка.

Кроме того, в Республике Казахстан имеется ряд предприятий, перерабатывающих вторичное сырье, которое вполне можно использовать после предварительной минимальной подготовки в качестве растворимых анодов при производстве медного порошка и наладить его производство на таких предприятиях вполне доступно по стоимости. Поэтому настоящая магистерская работа, в которой рассматриваются вопросы по изучению влияния сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка, актуальна и практически значима.

Теоретическая и методологическая основа написания работы. Выполнение магистерской работы основано на теоретических знаниях о процессе электролиза металлов, свойствах и процессах получения меди и медного порошка, полученных при анализе литературных данных.

В работе для контроля состава электролита и качества получаемого медного порошка (состояние поверхности и структура зерен), а также для выполнения необходимых технологических расчетов использовали следующие физико-химические методы анализа:

– объемное йодометрическое титрование меди;

– метод электронной микроскопии для исследования структуры и поверхности порошков.

При выполнении работы соблюдены техника, правила и принципы выполнения экспериментальных работ.

Практическая база написания работы. Работа выполнялась в учебной лаборатории спецкурсов (аудитория 302 горно-металлургического корпуса) кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» с использованием современного лабораторного оборудования и качественных химических реагентов.

Для изучения процесса электролитического получения медного порошка в наличии имеются необходимое оборудование для проведения электролиза (лабораторный электролизер с организацией регулируемого перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки), приборы контроля за ходом электролиза (мультиметр, амперметр), оборудование для фильтрования и высушивания получаемого порошка.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы является необходимым, так как по ее результатам может быть создана технология получения электролитического медного порошка, структура зерен которого отличается высокоразвитой дендритностью с выходом мелкой фракции без дополнительного измельчения более 85 % .

1 Критический анализ литературных источников

1.1 Общие сведения о меди

Медь – это химический элемент с порядковым номером 29, расположенный в I группе (побочной подгруппе) и IV-м периоде периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Латинское название меди «cuprum» и символ Cu происходят от названия острова Кипр. Именно с этого острова в Средиземном море вывозили медь древние римляне и греки. Медь имеет атомный вес 63,54, основную степень окисления – II [1].

Медь является одним из самых «древних» металлов: считается, что люди начали использовать ее для изготовления орудий труда еще в IV тыс. до н.э. Распространение применения меди в древние века объясняется тем, что она встречается в природе в самородном, т.е. металлическом, состоянии. В таком виде медь находили в нашей стране, на Урале, в Америке, Японии, Китае и некоторых других странах. На территории США был найден крупнейший из известных самородков – его масса составляла 420 т.

Медь довольно легко можно получить из природных соединений руд. Когда люди научились восстанавливать углем медные руды, а из полученного металла изготовлять бронзу – сплав меди с оловом, в истории человечества начался так называемый бронзовый век, который длился приблизительно с конца IV тыс. до н.э. до начала I тыс. до н.э. – до момента появления железных орудий. В бронзовом веке медь играла важнейшую роль в развитии хозяйства.

В настоящее время роль меди, ее сплавов и соединений в развитии промышленности и сельского хозяйства очень велика. Однако сейчас приходится сталкиваться со значительной нехваткой этого металла – запасы медных руд постепенно истощаются, так как медь занимает по распространению в природе 23-е место среди всех элементов: ее массовая доля в земной коре равна 0,01 %.

Медь встречается в природе как в соединениях, так и в самородном виде. Промышленное значение имеют халькопирит $CuFeS_2$, также известный как медный колчедан, халькозин Cu_2S и борнит Cu_5FeS_4. Вместе с ними встречаются и другие минералы меди: ковеллин CuS, куприт Cu_2O, азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$. Иногда медь встречается в самородном виде, масса отдельных скоплений может достигать 400 тонн [2]. Сульфиды меди образуются в основном в среднетемпературных гидротермальных жилах. Также нередко встречаются месторождения меди в осадочных породах – медистые песчаники и сланцы. Наиболее известные из месторождений такого типа – Удокан в Забайкальском крае, Джезказган в Казахстане, меденосный пояс Центральной Африки и Мансфельд в Германии. Другие самые богатые месторождения меди находятся в Чили (Эскондида и Кольяуси) и США (Моренси) [3]. Одним из крупнейших в мире также является перспективное медно-порфировое месторождение Песчанка на Чукотке. Большая часть медной руды добывается открытым способом. Содержание меди в руде составляет от 0,3 до 1,0 %.

Мировое производство меди в 2017 году составляло 15,4 млн. т, а в 2008 году – 15,7 млн. т. Лидерами производства были [4]:

– Чили (5,560 и 5,600);
– США (1,170/1,310);
– Перу (1,190/1,220);
– КНР (0,946/1,000);
– Австралия (0,870/0,850);
– Россия (0,740/0,750);
– Индонезия (0,797/0,650);
– Канада (0,589/0,590);
– Замбия (0,520/0,560);
– Казахстан (0,407/0,460);
– Польша (0,452/0,430);
– Мексика (0,347/0,270).

Разведанные мировые запасы меди на конец 2018 года составляют 1 млрд. т, из них подтверждённые – 550 млн. т. Причем, оценочно, считается, что глобальные мировые запасы на суше составляют 3 млрд. т, а глубоководные ресурсы оцениваются в 700 млн. т [4].

1.2 Химические свойства меди и ее соединений

Медь несколько сходна по свойствам с предшествующими ей переходными металлами третьего периода – кобальтом, никелем и последующим цинком; однако и отличается от них присутствием на внешней оболочке атома одного s-электрона, а на предыдущей десяти d-электронов: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$. Эта особенность объясняет наличие трех степеней окисления. Соединения Cu (III) – сильные окислители, образование их возможно только в особых условиях, Cu (II) устойчив при низких, а Cu (I) при сравнительно высоких температурах [1, 5-8].

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Чистая пресная вода и сухой воздух практически не вызывают коррозии меди, но на воздухе, в присутствии углекислого газа, она покрывается пленкой зеленого цвета (патиной), гидроксокарбонатом меди по реакции:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O = Cu(OH)_2 \cdot CuCO_2. \quad (1)$$

Незначительное влияние на химическую стойкость меди оказывают сухие газы, ряд органических кислот, спирты и фенольные смолы, к углероду медь пассивна. Хорошей коррозионной стойкостью обладает медь и в морской воде. При отсутствии других окислителей на медь не действуют разбавленные серная и соляная кислоты. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей

(в серной кислоте, образуя сульфат $CuSO_4$; в соляной кислоте, образуя хлорид меди $CuCl_2$), в азотной кислоте медь растворяется, образуя нитрат $Cu(NO_3)_2$:

$$2Cu + 2HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O, \quad (2)$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O, \quad (3)$$

$$Cu + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO_2\uparrow + H_2O. \quad (4)$$

При взаимодействии меди с уксусной кислотой образуется основной ацетат меди – ядовитая ярь-медянка. По реакции в азотной кислоте можно проверять сплавы на наличие меди – если кислота приобрела сине-зеленый цвет, значит в сплаве присутствует медь. Медь плохо сопротивляется действию аммиака, аммиачных солей и щелочных цианистых соединений. Коррозию меди вызывают хлористый аммоний и окислительные минеральные кислоты [1, 5-8].

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:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O, \quad (5)$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O. \quad (6)$$

Темный цвет окисленных медных изделий обусловлен наличием на их поверхности этого оксида. При нагреве на поверхности металла также образуется черный налет оксида меди CuO.

Для ионов меди (II) Cu^{2+} характерно образование комплексных соединений, например, $K_2[Cu(CN)_4]$ – тетрацианокупрат (II) калия:

$$CuCl_2 + 4KCN = K_2[Cu(CN)_4] + 2KCl. \quad (7)$$

Из других комплексных соединений меди (II) отметим соединение с аммиаком. Если к раствору хлорида меди (II) прилить небольшое количество раствора аммиака, то выпадет осадок гидроксида меди (II):

$$CuCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl. \quad (8)$$

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

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2. \quad (9)$$

Эта реакция является качественной на ион меди (II).

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

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]. \quad (10)$$

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:

$$CuSO_4 + 6H_2O = [Cu(H_2O)_6]SO_4. \quad (11)$$

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 диспропорционированию (реакции самоокисления-самовосстановления) [1, 5-8] .

1.3 Физические и механические свойства меди

Медь получила широкое применение в технике и промышленности благодаря ряду ценных свойств, которыми обладает. Важнейшими свойствами меди являются высокие электро- и теплопроводность, высокая пластичность и способность подвергаться пластической деформации в холодном и нагретом состояниях, хорошая сопротивляемость коррозии и способность к образованию многих сплавов с широким диапазоном различных свойств. По показателям электро- и теплопроводности медь уступает только серебру, имеет очень высокую удельную теплоемкость. Пластичность позволяет легко обрабатывать прокаткой, штамповкой и волочением. С развитием электротехники этот металл основным материалом для проводов, шин, контактов и токопроводящих деталей. Медь диамагнитна, обладает хорошим блеском и высокой полируемостью, однако ее блеск довольно быстро исчезает на воздухе [9, 10].

Чистая медь слишком мягка для конструкций, деталей машин и арматур. Ее сплавы с другими металлами имеют значительно более высокие прочность и твердость, многие из них превосходят медь по противокоррозионным и антифрикционным качествам.

Основные физические свойства меди:

– температура плавления – 1083 °С;

– температура кипения – 2560 °С;

– плотность, γ при 20 °С – 8,9 г/см^3;

– удельная теплоемкость при p = const и 20 °С – 385 кДж/(кг·Дж);

– удельное электрическое сопротивление при 20 °С – 0,01724 мкОм·м;

– температурный коэффициент линейного расширения, $а \cdot 10^6$ в интервале температур от 20 до 100 °С – 16,8 $К^{-1}$;

– теплопроводность при 20 °С – 390 Вт/(м·К);

– удельная электрическая проводимость при 20 °С – 58 МОм/м.

При отрицательных температурах медь имеет более высокие прочностные свойства и более высокую пластичность, чем при температуре 20 °С. Признаков холодноломкости техническая медь не имеет. С понижением температуры увеличивается предел текучести меди и резко возрастает сопротивление пластической деформации [9, 10].

1.4 Влияние примесей на свойства меди и сплавов

Даже малые примеси других элементов сильно снижают электропроводность, теплопроводность и коррозионную стойкость меди. Для полного использования ценных свойств необходим металл, содержащий не более 0,05-0,01 % других элементов. В технической меди в качестве примесей содержатся: висмут, сурьма, мышьяк, железо, никель, свинец, олово, сера, кислород, цинк и другие. Все примеси, находящиеся в меди, понижают ее электропроводность. Температура плавления, плотность, пластичность и другие свойства меди также значительно изменяются от присутствия в ней примесей [11, 12].

Висмут и свинец в сплавах с медью образуют легкоплавкие эвтектики (от греческого eutektos – сплав, точка плавления которого ниже точек плавления входящих в его состав компонентов, если последние не образуют между собой химического соединения), которые при кристаллизации затвердевают в последнюю очередь и располагаются по границам ранее выпавших зерен меди (кристаллов). При нагревании до температур, превышающих точки плавления эвтектик (270 и 327 °С соответственно), зерна меди разъединяются жидкой эвтектикой. Такой сплав является красноломким и при прокатке в горячем состоянии разрушается. Красноломкость меди может вызываться присутствием в ней тысячных долей процента висмута и сотых долей процента свинца. При повышенном содержании висмута и свинца медь становится хрупкой и в холодном состоянии.

Сера и кислород образуют с медью тугоплавкие эвтектики с точками плавления выше температур горячей обработки меди (1065 и 1067 °С). Поэтому присутствие в меди небольших количеств серы и кислорода не сопровождается появлением красноломкости. Однако значительное повышение содержания кислорода приводит к заметному понижению механических, технологических и коррозионных свойств меди; медь становится красноломкой и хладноломкой.

Медь, содержащая кислород, при отжиге ее в водороде или в атмосфере, содержащей водород, делается хрупкой и растрескивается. Это явление известно под названием «водородной болезни». Растрескивание меди в этом

случае происходит в результате образования значительного количества водяных паров при взаимодействии водорода с кислородом меди. Водяные пары при повышенных температурах имеют высокое давление и разрушают медь. Наличие трещин в меди устанавливается путем испытания на изгиб и кручение, а также микроскопическим методом. В меди, пораженной водородной болезнью, после полировки хорошо видны характерные темные включения пор и трещин [11, 12].

Сера снижает пластичность меди при холодной и горячей обработке давлением и улучшает обрабатываемость резанием.

Железо растворяется в меди в твердом состоянии весьма незначительно. Под влиянием примесей железа резко снижаются электро- и теплопроводность меди, а также ее коррозионная стойкость. Структура меди под влиянием примесей железа измельчается, что повышает ее прочность и уменьшает пластичность. Под влиянием железа медь становится магнитной.

Бериллий является раскислителем по отношению к меди, несколько снижает ее электропроводность, повышает механические свойства и значительно уменьшает окисление при повышенных температурах.

Мышьяк сильно понижает электро- и теплопроводность меди. Одновременно с этим мышьяк в значительной мере нейтрализует вредное влияние примесей висмута, кислорода, сурьмы и повышает жаростойкость меди. Поэтому мышьяковистая медь с содержанием 0,3-0,5 % As применяется для изготовления деталей специального назначения, используемых для работы в условиях восстановительной атмосферы при повышенных температурах. Мышьяк растворим в меди в твердом состоянии до 7,5 % [11, 12].

Сурьма очень сильно понижает электро- и теплопроводность меди. Поэтому медь, предназначенная для изготовления проводников тока, должна содержать минимальное количество сурьмы (не выше 0,002 %). Растворимость сурьмы в меди при температуре образования эвтектики (645 °С) составляет 9,5 %. При понижении температуры растворимость сурьмы в меди резко падает. С этим связано отрицательное влияние сурьмы при прокатке меди. Медь, подлежащая прокатке, не должна содержать сурьмы более 0,06 %. В меди, предназначенной для штамповки, допускается содержание сурьмы до 0,2 %.

Фосфор сильно понижает электро- и теплопроводность меди, но положительно влияет на ее механические свойства и жидкотекучесть. Фосфор широко применяется в литейном деле в качестве раскислителя меди и оказывает положительное влияние при сварке меди [11, 12].

Алюминий повышает коррозионную стойкость и снижает окисляемость меди при нормальной и повышенной температурах, значительно понижает ее электро- и теплопроводность, а также оказывает отрицательное влияние при пайке и лужении медных изделий. На механические свойства и обрабатываемость меди давлением примесь алюминия не оказывает заметного влияния. Растворимость алюминия в меди в твердом состоянии составляет 9,6 % .

1.5 Получение металлической меди

Исходным сырьем для промышленного получения меди главным образом служат сульфидные руды. При этом считается рентабельным перерабатывать породы, содержащие более 1 % металла. Процессы получения меди из сульфидных руд относят к пирометаллургическим – протекающим при высоких температурах. Окисленные и смешанные руды часто перерабатывают гидрометаллургическими методами. Очистку черновой меди производят с использованием электрометаллургии.

Пирометаллургическим способом получают 90 % первичной меди, и только 10 % – гидрометаллургическим. К основному процессу гидрометаллургической переработки медных руд относится получение меди путем ее выщелачивания слабым раствором серной кислоты и последующего выделения металлической меди из раствора. Пирометаллургический способ состоит из нескольких этапов: обогащения, обжига, плавки на штейн, продувки в конвертере, рафинирования [1, 5, 13-15].

Для обогащения медных руд используется метод флотации (основан на использовании различной смачиваемости медьсодержащих частиц и пустой породы), который позволяет получать медный концентрат, содержащий от 10 до 35 % меди.

Сульфидные медные руды и концентраты подвергают окислительному обжигу:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2\uparrow. \quad (12)$$

В процессе нагрева концентрата или руды до 700-800 °С в присутствии кислорода воздуха, сульфиды окисляются и содержание серы снижается почти вдвое от первоначального. Обжигают только бедные (с содержанием меди от 8 до 25 %) концентраты, а богатые (от 25 до 35 % меди) плавят без обжига.

В результате обжига образуется огарок - твердое вещество, содержащее, кроме меди, также и примеси других металлов. Огарок плавят в отражательных печах или электропечах. После этой плавки, кроме шлака, образуется так называемый штейн. Штейн содержит от 30 до 50 % меди, 20-40 % железа, 22-25 % серы, кроме того, штейн содержит примеси никеля, цинка, свинца, золота, серебра. Чаще всего плавка производится в пламенных отражательных печах. Температура в зоне плавки 1450 °С [1, 5, 13-15].

С целью окисления сульфидов и железа, полученный медный штейн подвергают продувке сжатым воздухом, обогащенным кислородом, в горизонтальных конвертерах с боковым дутьем. Образующиеся оксиды металлов переводят в шлак. Температура в конвертере составляет 1200-1300 °С. Тепло в конвертере выделяется за счёт протекания химических реакций, без подачи топлива. В штейн добавляют кварцевый флюс (песок SiO_2). В процессе конвертирования содержащийся в штейне нежелательная примесь – сульфид

железа FeS взаимодействует с кислородом дутья и флюсом, в результате чего железо переходит в шлак, а сера выделяется в виде сернистого газа:

$$2FeS + 3O_2 + 2SiO_2 = 2FeSiO_3 + 2SO_2\uparrow. \quad (13)$$

Одновременно сульфид меди (I) Cu_2S окисляется:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow, \quad (14)$$

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2\uparrow. \quad (15)$$

Образовавшиеся на этой стадии Cu_2O и CuO далее реагируют с Cu_2S:

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2\uparrow \quad (16)$$

$$2CuO + Cu_2S = 4Cu + SO_2\uparrow. \quad (17)$$

Таким образом, в конвертере получают черновую медь, содержащую 98,4 - 99,4 % меди, 0,01 - 0,04 % железа, 0,02 - 0,1 % серы и небольшое количество никеля, олова, сурьмы, серебра, золота. Эту медь сливают в ковш и разливают в стальные изложницы или на разливочной машине [1, 5, 13-15].

Далее, для удаления вредных примесей, черновую медь рафинируют (проводят огневое, а затем электролитическое рафинирование). Сущность огневого рафинирования черновой меди заключается в окислении примесей, удалении их с газами и переводе в шлак. После огневого рафинирования получают медь чистотой 99,0-99,7 %. Ее разливают в изложницы и получают чушки для дальнейшей выплавки сплавов (бронзы и латуни) или слитки для электролитического рафинирования.

Метод электролитического рафинирования основан на проведении электролиза водного раствора соли меди с растворимым медным анодную или черновую, медь, которая служит одним из электродов, погружают ванну, заполненную водным раствором сульфата меди. В ванну погружают еще один электрод. К электродам подключают источник постоянного тока таким образом, чтобы техническая медь стала анодом (положительный полюс источника тока), электрод – катодом. На аноде идет реакция окисления металла:

$$\text{анод (+)} \quad Cu\ (\text{техн.}) - 2e = Cu^{2+} + \text{примеси}. \quad (18)$$

Ионы меди переходят в раствор и перемещаются к катоду (отрицательно заряженному электроду). Нерастворимые примеси собираются вблизи анода, некоторые примеси могут переходить в раствор. На катоде протекает процесс восстановления ионов меди:

катод (-) $Cu^{2+} + 2e = Cu$. (19)

Условия электролиза таковы, что примеси, находящиеся в растворе, не восстанавливаются. Электрорафинированием получают электролитическую медь чистотой до 99,999 %. Примеси оседают на дно ванны в виде шлака, который идёт на переработку с целью извлечения ценных металлов. Катоды выгружают через 5-12 дней, когда их масса достигнет от 60 до 90 кг. Их тщательно промывают, а затем переплавляют в электропечах [1, 5, 13-15].

Кроме этого, существуют технологии получения меди из лома. В частности, путем огневого рафинирования из лома получают рафинированную медь.

По чистоте медь делится на марки: М0 (99,95 % Cu), М1 (99,9 % Cu), М2 (99,7 % Cu), М3 (99,5 % Cu), М4 (99 % Cu).

Кроме получения литой меди существуют технологии получения медных порошков, которые в настоящее время становятся все более востребованными на рынке.

1.6 Получение медных порошков

1.6.1 Классификация методов получения медных порошков

Производство порошка – первая технологическая операция метода порошковой металлургии существующие способы получения порошков весьма разнообразной, что позволяет широко варьировать их свойства. Это, в свою очередь, делает возможным придание изделием из порошка требуемых физических, механических и других специальных свойств. Свойства медного порошка, его активность, физико-химическое состояние зависят от способов его получения.

Общепринятым является условное деление имеющихся способов получения порошков на физико-химические и механические.

Механический способ – путем механического воздействия на твердый или расплавленный металл получают мелкие частицы: порошок. Далее применяют измельчение дроблением, размолом, истиранием. Это старейший метод перевода твердого вещества в порошкообразное состояние, который 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 [16-21].

Метод распыления заключается в дроблении струи расплава газом или водой. Данным способом получают порошки высокой чистоты, однородного состава с заданным набором частиц по размерам и требуемой формы.

Физико-химические методы – это методы, при которых получение порошка связано с изменением химического состава сырья в результате глубоких физико-химических превращений: химическое растворение с последующим восстановлением (цементация). Порошок меди осаждают из раствора менее благородными металлами, например железом. При автоклавном способе медь восстанавливают водородом из растворов ее солей при повышенных температуре и давлении для интенсификации процесса. В результате получаемый порошок по химическому составу существенно отличается от исходного материала. Основными являются методы восстановления, электролиз (гидроэлектрометаллургический метод) и термическая диссоциация карбонильных соединений[16-21].

В целом, 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.

1.6.2 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 во взаимодействие.

В общем случае простейшая реакция восстановления запишется следующим образом:

$$MeA + X = Me + XA + Q. \qquad (20)$$

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 образовавшегося 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, входящий в это соединение. Для оценки возможности протекания реакции восстановления

сравнивают величины, характеризующие прочность химических связей в соединениях МеА и ХА. Количественной мерой этих величин служит величина свободной энергии, высвобождающейся при образовании соответствующего химического соединения, причем, чем больше высвобождается энергии, тем прочнее образующееся химическое соединение.

Наряду с термодинамикой большое значение имеет скорость протекания реакции (кинетика процесса), характеризуемая количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени. В каждый момент времени в реакции участвуют не все имеющиеся в системе атомы или молекулы, а только те из них, энергия которых достаточна для преодоления энергетического барьера при переходе от МеА к Ме. В соответствии с этим скорость химического взаимодействия пропорциональна числу атомов или молекул, обладающих требуемой активностью. Энергия, необходимая реагирующим атомам или молекулам для достижения соответствующей активности, называется энергией активации [22-24].

Порошок меди может быть получен твердофазным взаимодействием ее кислородосодержащих соединений или солей с реагентом-восстановителем. Сырьем в основном 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). Водородным восстановлением получают порошки W, Co, Cu, Fe, Ni и их сплавов, а также коррозионностойких и высоколегированных марок стали.

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

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O. \qquad (21)$$

Для проведения восстановления наиболее пригодны проходные муфельные печи непрерывного действия с внешним электрообогревом. Хорошие результаты достигаются при толщине слоя материала в лодочке (поддоне) не более 20-30 мм. Перед восстановлением окалину обычно обжигают в окислительной атмосфере при температуре 250-300 °С (возможен обжиг при температуре 550-600 °С) и размалывают до крупности >100 мкм. Восстановление проводят при температуре 550-650 °С водородом или конвертированным природным газом. Полученный медный порошок измельчают и рассеивают; его насыпная плотность 2,2-3,4 г/см^3 и размер частиц < 100 мкм (преимущественно < 50) [22-24].

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.

1.6.3 Получение порошковой меди восстановлением водородом из водных растворов

Также медь может быть выделена восстановлением водородом, как из кислых, так и из щелочных растворов. Практически в качестве исходного используют раствор сульфата меди или медноаммиачной комплексной соли; соответствующие реакции восстановления имеют вид:

$$CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4, \quad (22)$$

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + H_2 + 2H_2O = Cu + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4OH. \quad (23)$$

Вероятные стадии протекания реакции (22):

$$Cu^{2+} + H_2 = CuH^+ + H^+, \quad (24)$$

$$CuH^+ + Cu^{2+} = 2Cu^+ + H^+, \quad (25)$$

$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}. \quad (26)$$

Медь выделяется в результате указанного диспропорционирования ионов Cu^{2+}, которое протекает быстро; скорость процесса определяется двумя стадиями, предшествующими диспропорционированию Cu^{2+}. Добавка сульфата натрия сдвигает равновесие реакции (22) в сторону восстановления, по-видимому, из-за связывания ионов водорода в слабодиссоциированные ионы H_2SO_4 [23-25].

В аммиачных растворах реакция (23) складывается из двух стадий:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu = 2[Cu(NH_3)_2]^+, \quad (27)$$

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + 0{,}5H_2 = Cu + NH_3 + NH_4^+, \quad (28)$$

причем скорость выделения из раствора меди пропорциональна ее общей поверхности и давлению водорода в степени 0,5.

Восстановление проводят при суммарном давлении газа в автоклаве 2,4 -3,5 или 3,5-4,5 МПа и температур около 140-170 ºС или 180-200 ºС соответственно; более высокая температура проведения реакции (23) связана с большей термодинамической прочностью комплексной соли меди.

Извлечение меди в осадок составляет около 99 %. Скорость процесса восстановления возрастает с увеличением суспендированной меди, тогда как наблюдается и непрерывное образование новых зародышей, т.е. имеет место и гетерогенный, и гомогенный механизм зародышеобразования [23-25].

Получаемые порошки меди имеют насыпную плотность 0,5-3,8 г/см^3, причем размер их частиц можно регулировать в пределах от 2-20 мкм, вводя в раствор в автоклаве либо некоторое количество мелкого порошка меди, либо частицы полиакриламида (0,1-0,5 г/л раствора). После завершения процесса

восстановления пульпу из автоклава перекачивают через дроссель, сбрасывающий давление, в реактор, где раствор «вскипает», выделяя растворенный газ. Затем пульпу перекачивают через фильтр и промывной аппарат в реактор для обработки мыльным раствором, откуда она поступает в камеру сушки. Химическая чистота автоклавных порошков (99,7-99,9 % Cu, <0,1 % O, <0,01 % Fe) высока, а себестоимость примерно в двое меньше себестоимости электролитических порошков меди; форма частиц самая разнообразная – дендритная, округлая, губчатая и другие [23-25].

1.6.4 Электролитическое осаждение порошковой меди

Электролитическое получение порошков заключается в разложении водных растворов соединений выделяемого металла или его расплавленных солей при пропускании через них постоянного электрического тока и последующей разрядке соответствующих ионов металлов. Используемые при электролизе растворы солей, кислот и оснований, так называемые электролиты, относят к проводникам второго рода, передача электричества в которых осуществляется движением положительных и отрицательных ионов, образующихся за счет диссоциации молекул указанных химических соединений [23-25].

Процесс электролиза, представляющий собой процесс химического превращения под воздействием электрического тока, происходит на границе электрод – раствор. Электролиз протекает под воздействием внешнего источника электрического тока, в большинстве случаев постоянного тока. Источник электрического тока выполняет роль движущей силы перекачивающей электроны с одного полюса в электроцепи на другой.

В результате такой принудительной перекачки электронов на катоде образуется избыток отрицательно заряженных электронов и он приобретает отрицательный заряд, а анод, лишившийся части электронов, становится положительно заряженным. Источником ионов выделяемого металла служат, как правило, анод, состоящий из этого металла, и электролит, содержащий его растворимое соединение.

Раствор (электролит), находящийся в ванне, состоит из химических соединений, молекулы которых диссоциируют на ионы в той или иной степени. Вещества, составляющие электролит, применяемый для производства медного порошка, диссоциируют на ионы следующим образом:

$$CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{-2}, \quad (29)$$

$$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2}, \quad (30)$$

$$H_2O \leftrightarrow 2H^+ + OH^- . \quad (31)$$

То есть, в электролите имеются положительный двухвалентный ион меди, положительный одновалентный ион водорода, отрицательный двухвалентный ион SO_4^{-2} и отрицательный одновалентный гидроксильный ион OH^-. Движение ионов в растворе под действием электрического тока имеет полюсную направленность. В медно-серной ванне (рисунок 1) в первую очередь восстанавливаются на катоде ионы меди, отличающиеся от многих менее благородных металлов своим более положительным потенциалом [26-28].

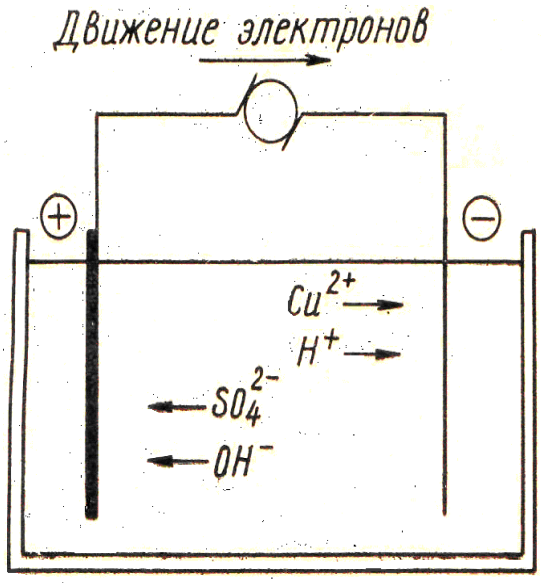


Рисунок 1 – Электролитическая схема медной сернокислой ванны

Катодные процессы [26]:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu, \quad (32)$$

$$2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_2. \quad (33)$$

Реакция образования ионов меди на аноде:

$$Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}. \quad (34)$$

Получение металлических порошков электрохимическим способом основано на восстановлении металлов из растворов их солей в виде рыхлых губчатых осадков на катоде. С увеличением толщины осадка его микрошероховатость может расти за счет формирования кристаллической шероховатости, обусловленной структурной неоднородностью поликристаллической поверхности. На этот процесс оказывает сильное влияние эффект антивыравнивания (преимущественного роста микровыступов) [27].

В тех случаях, когда используют нерастворимые аноды, источником ионов выделяемого металла обязательно является электролит. Ионы в электролите в отсутствии внешнего электрического поля движутся хаотически. При

наложении электрического поля движение ионов становится более упорядоченным и положительно заряженные ионы (катионы) приближаются к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы)- к аноду. Чем выше напряжение, приложенное к электродам, тем больше скорость движения ионов. Так как восстановление иона металла, т.е. превращение его в атом, связано с расходом некоторого количества энергии, то в первую очередь протекает тот процесс разрядки, который требует меньших затрат энергии. В связи с этим электролиз есть одновременно и рафинирование, так как при данном напряжении не все имеющиеся в электролите катионы могут выделиться на катоде. В равновесных условиях пока при соответствующем напряжении выделяются какие-либо металлы, ионы других более отрицательных элементов не будут разряжаться на катоде. Однако всегда можно создать такую плотность тока на катоде, которая не может быть обеспечена переносом зарядов ионами выделяемого металла. Происходящее при высокой плотности тока повышение и напряжения на электроде носит название перенапряжения и должно учитываться, так как в процессе электролиза становится возможным совместное выделение из электролита разных элементов. Чем больше сродство металла к кислороду, тем труднее его выделить из водного раствора. Поэтому такие металлы, как Al, Mg, Zr ,Ti и некоторые другие из водных растворов и не выделяют, применяя электролиз расплавленных солей соответствующих металлов [29].

При электролитическом выделении металла количество катодного осадка в соответствии с законом Фарадея прямо пропорциональна силе тока, времени прохождения его через электролит и электрохимическому эквиваленту, под которым понимают количества металла выделенного, 1 А·ч электричества. Для оценки степени несовпадения расчетных (Q_P) и реально получаемых (Q_T) количеств осадка используют показатель называемый выходом по току:

$$A=(Q_P/Q_T)\cdot 100\ \%. \qquad (35)$$

Концентрация ионов выделяемого металла. При электролизе выделение металла на катоде начинается не сразу по всей ее поверхности, а в отдельных местах, называемых первичными центрами кристаллизации. Повышение концентрации выделяемых ионов создает ускоренное питание таких центров, в результате чего формируется плотный осадок. Для образования порошкообразного (рыхлого) осадка нужна пониженная концентрация ионов в металле в электролите. Однако при слишком малой концентрация ионы металла перенесут и небольшую долю электроэнергии, в связи с чем в процесс электропереноса будут вовлекаться и другие ионы, например, водорода, что снизит выход по току [29, 30].

Плотность тока. Сила тока на ванне электролизера является главным фактором, определяющим ее производительность. Плотность тока связывает

силу тока с суммарной рабочей поверхностью катодов (катодная плотность тока) или анодов (анодная плотность тока) в ванне:

$$i=I/S, \qquad (36)$$

где i - плотность тока, А/м^2;

I - сила тока на ванне, А;

S - суммарная рабочая поверхность катодов или анодов, м^2.

Технико-экономические показатели электролиза при возникновении анодного эффекта резко ухудшаются. Поэтому плотность тока в электролизере должна быть оптимальной и не превышать предельно допустимой величины. Изменение плотности тока осуществляют или за счет соответственного изменения силы тока на ванне, или изменением числа катодов (суммарной катодной поверхности) при постоянной силе тока [31].

Температура электролита. Повышение температуры увеличивает, с одной стороны, подвижность ионов, ускоряет их диффузионный перенос и поддерживает повышенную концентрацию катионов у катода, компенсируя обеднение прикатодного объема электролита. 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.

Это должно приводить к укрупнению порошков. С другой стороны, возрастает интенсивность химического взаимодействия выделяемого металла с электролитом, что приводит к снижению выхода по току [28-30].

Другие факторы [32-37]. Кроме указанных выше, на электролиз и свойства катодного осадка влияют расстояние между электродами, длительность наращивания порошка, кислотность электролита и наличие в нем посторонних ионов, скорость циркуляции электролита, форма и состояние поверхности электродов, присутствие специальных добавок, взаимодействие электролита с окружающей атмосферой.

С увеличением расстояния между электродами при постоянном напряжении электросопротивление электролита в ванне увеличивается, а сила тока падает, в результате уменьшается катодная плотность тока и порошок получается более крупным.

Длительность наращивания порошка влияет на катодную плотность тока, так как порошок значительно увеличивает общую плотность каждого из катодов и снижает соответственно плотность тока. При этом на катоде начинает образовываться все более крупный порошок и, в конечном счете, крупные частицы срастаются, формируя губку или корку. Несвоевременное удаление порошка может привести к короткому замыканию анода и катода через катодный осадок. В связи с этим длительность срока наращивания

порошка на катоде определяют заранее и строго соблюдают в процессе электролиза.

Кислотность электролита определяет концентрацию в нем ионов водорода и при ее повышении при электролизе водных сред происходит бурное выделение водорода. Хотя это способствует некоторому измельчению порошка, выход по току существенно уменьшается и возрастает расход электроэнергии. Повышенная кислотность электролита вызывает и большую растворимость в нем металла, выделившегося на катоде. Посторонние ионы, присутствующие в электролите влияют на процесс формирования порошка на катоде. Кроме того, восстанавливаясь на катоде, они приводят к загрязнению металла и уменьшают выход по току

При электролизе состав электролита непрерывно изменяется и для его выравнивания по объему применяют циркуляцию, которая противодействует расслоению электролита вследствие различной плотности его составляющих и обеспечивает поддержание заданной температуры электролита в ванне. Циркуляцию электролита в промышленных ваннах проводят с целью:

– поддержания заданной температуры электролита;

– противодействия расслоению электролита из-за различных плотностей растворов $CuSO_4$ и H_2SO_4 его составляющих;

– перемешивания электролита для обогащения прикатодного слоя ионами меди.

Характер осадка зависит от природы металла, свойств раствора и условий электролиза. В зависимости от условий катодные осадки можно разделить на три группы:

– твердые хрупкие осадки в виде плотных слоев, чешуек или кристаллов, которые затем подвергаются размолу,

– губчатые мелкие осадки,

– рыхлые (черные) осадки.

Получение осадков 2 и 3 групп возможно при высокой плотности тока, низких концентрациях выделяемого металла, при наличии более электроположительных ионов примесей.

Технологические особенности при получении электролитического медного порошка. Электролитический медный порошок получают из сернокислого электролита. Основными компонентами его являются сульфат меди и серная кислота. До 80 г/л сульфата натрия вводят для понижения рабочей плотности тока и повышения дисперсности порошка. При использовании хлористого электролита, содержащего, г/л: 30 CuCl и 18 HCl, снижается удельный расход электроэнергии и повышается выход по току. Однако получение медного порошка в таком электролите затруднено из-за нестабильности электролита вследствие образования ионов меди разной валентности и пассивирования анодов. Представляет интерес сульфаминовый электролит [38], содержащий, г/л: 100-120 $Cu(NH_2SO_3)_2$ и 90 NH_2SO_3. Медный порошок, полученный из такого электролита, обладает повышенной

пластичностью по сравнению с порошком, осажденным из сернокислого электролита.

В зависимости от условий электролиза и назначения получаемых порошков сернокислые электролиты содержат, г/л: 20-177 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 45-250 H_2SO_4. Серная кислота не участвует в основной катодной реакции электроосаждения меди, поэтому ее можно назвать посторонним электролитом. Однако серная кислота является непременным компонентом электролита, так как в отсутствии ее вместо дисперсной меди в прикатодном пространстве интенсивно образуются гидрооксиды меди и ее основные соли. Серная кислота способствует существенному снижению предельной плотности тока, главным образом за счет уменьшения миграционной составляющей тока. Снижение предельной плотности тока, обусловленное увеличением вязкости раствора, невелико, поскольку в используемой области концентраций серной кислоты вязкость изменяется незначительно [39].

Рассмотрена возможность получения медного электролитического порошка с размером частиц менее 10 мкм, с высоким содержанием в нем частиц наноразмеров. С этой целью исследовано влияние концентрации основных компонентов сернокислого электролита и функциональных добавок на размер и морфологию частиц медного электролитического порошка. В качестве функциональных добавок использовали желатину и этиленгликоль, которые относятся к группе добавок, влияющих на скорость диффузии разряжающихся ионов, что вызывает диспергирование частиц порошка и способствует возрастанию его дендритности. В то же время, регулируя концентрацию добавок в электролите может привести к сглаживанию ветвей дендритов и образованию их глобулярной формы, что позволило получить медный порошок, обладающий текучестью [40].

Изучению процесса электрохимического осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди посвящена диссертационная работа Тесаковой М.В. [41]. В результате методом электрохимического синтеза получены ультрадисперсные медьсодержащие порошки из водно-изопропанольных растворов сульфата меди. Установлено, что максимальным содержанием частиц с размерами до 100 нм (85-90 %) обладают порошки, полученные из растворов с содержанием изопропилового спирта 0,04-0,08 мольных долей и концентрацией сульфата меди 0,1 моль/кг.

Автор диссертации показал, что в процессе электрокристаллизации медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди определяющую роль оказывает природа растворителя. При достижении концентрации изопропилового спирта 0,04-0,08 мольных долей в составе смеси приэлектродное пространство практически полностью состоит из молекул спирта, что приводит к уменьшению катодных токов и способствует формированию высокодисперсных осадков. В то же время показано, что использование нерастворимых (оксиднорутениево-титановых) и растворимых (медных) анодов практически не влияет на качественные и размерные

характеристики полученных порошков. По результатам электронографического метода исследования показано, что в состав полученных порошков входят Cu, Cu_2O и CuO. По результатам рентгенографического метода исследования в составе полученных порошков идентифицированы Cu и CuO.

Реализация электроосаждения медного порошка в промышленности. Электролиз проводят в ваннах по двум вариантам [42]:

– бункерного типа с нижней разгрузкой медного порошка. В ваннах размещены аноды и катоды;

– в металлических ваннах, футерованных кислотостойким материалом и установленных на изоляторах.

Принципиальная технологическая схема получения медного порошка приведена на рисунке 1.4.

Аноды литые, из меди марки М-0; катоды стержневые. Масса литого анода – 200-300 кг. Электролит самотеком из напорных баков поступает в электролизные ванны; пройдя через ванны, электролит собирается в приемных баках, затем перекачивается через теплообменник в напорные баки. Скорость циркуляции поддерживается в пределах 45-60 л/мин на одну ванну

В цехе может располагаться примерно 96 ванн, установленных в 12 рядов по 8 штук в ряду. Загрузку анодов и катодов проводят мостовым краном с помощью специального приспособления: бороны. 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.

Для поддержания постоянства состава электролита часть его выводят на регенерацию. Корректировку электролита проводят постоянно из баков с промывной водой и серной кислотой. Электролит подогревают до 95 °С в теплообменниках.

Наросший на катодных стержнях осадок удаляют путем отстукивания порошка, который 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.

Выгрузку порошка проводят один раз в пять суток, для чего выключают циркуляцию электролита и электрический ток. Анодные остатки промывают и отправляют на переплавку и литье анодов. Порошок в виде пульпы в соотношении Т:Ж = 1:7 поступает на стадию мокрого разделения (отстаивания). Влажный порошок далее обезвоживают на центрифугах, подогревают до 70 °С для удаления остатков электролита и промывают горячей водой.

Следующая операция – стабилизация – необходима для предотвращения окисления порошка. Стабилизатором является раствор мылонафта (смеси нерастворимых в воде органических кислот и их натриевых солей) с концентрацией 700-800 г/л. Охлаждение и отмывку от остатков мылонафта

проводят холодной водой. Все процессы протекают в центрифугах при скорости вращения 330 об/мин. Увеличивая обороты до 990 об/мин, удаляют остатки влаги до влажности 8-10 %.

Сушку порошка проводят в трубах сушки при температуре не более 700 °С для предотвращения окисления порошка. Высушенный порошок поступает на стадию грохочения, где происходит его разрыхление и классификация.

Размол проводят в шаровых мельницах; затем проходя в классификаторе через набор сит, порошок разделяется на 7 марок в зависимости от размеров частиц и поступает на шихтовку. Различные марки порошка смешивают для получения товарного порошка однородного по составу и затаривают в металлические барабаны, запаивают и отправляют на склад или отгружают потребителю [42].

Электролитический метод производства порошков характеризуется относительно невысокой производительностью труда и высокой себестоимостью получаемого порошка в основном из-за значительных затрат дорогой электроэнергии, однако частота и высокие технологические свойства электролитических порошков вполне искупают эти недостатки метода.

Выводы по разделу 1:

– истощение рудных запасов меди постепенно приводит к уменьшению объема ее производства, поэтому постоянно происходит поиск новых оптимальных методов переработки рудного сырья;

– основная часть рудного сырья перерабатывается пирометаллургическими методами, однако перспективность гидро- и электрометаллургических методов получения меди в настоящее время растет;

– благодаря ценным свойствам меди области ее применения обширны и в настоящее время находят все большее применение порошки меди;

– наиболее распространенным методом получения медного порошка является электролитический;

– на процесс получения и структуру получаемого электролитического медного порошка влияет ряд технологических факторов, в числе которых – добавка в состав электролита поверхностно-активных веществ органического происхождения;

– многоатомные спирты могут оказывать влияние на крупность медного порошка, так как при достижении определенной их концентрации в составе электролита в приэлектродном пространстве присутствует большое количество молекул спирта, что приводит к уменьшению катодных токов, снижению концентрации меди в прикатодном пространстве и способствует формированию высокодисперсных осадков, поэтому необходимо подробнее изучить влияние этих реагентов на процесс получения медного порошка.

2 Экспериментальная часть

При выполнении работы руководствовались последними достижениями в области получения электролитического медного порошка, получение которого является важной задачей в свете перспектив развития Республики Казахстан в области производства порошковых и композиционных материалов. Известно, что на структуру получаемого порошка могут влиять органические добавки, которые вводятся в электролит при электролизе. Данная работа посвящена исследованиям процесса получения медного порошка в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля, поскольку они могут образовывать комплексные соединения с ионами меди, следовательно, влиять на процесс электроосаждения медного порошка и структуру получаемых зерен.

2.1 Методика выполнения эксперимента

Исходные вещества и материалы. При выполнении работы использовали сульфатный электролит, приготавливаемый путем растворения сульфата меди в воде и стабилизации его раствором серной кислоты. Расчет навесок пятиводного сульфата меди и объем серной кислоты для приготовления электролита необходимой концентрации производили следующим образом:

– для получения электролита с определенной концентрацией меди рассчитывали молярную массу пятиводного сульфата меди и, исходя из нее, по пропорции находили массу его навески для достижения необходимой концентрации меди в растворе:

$$M_{CuSO4\cdot 5H2O} = 63,5 + 32 + 4\cdot 16 + 5(2\cdot 1 + 16) = 249,5 \text{ г/моль}, \quad (37)$$

$$\frac{63,5}{249,5} = \frac{5}{x_1} \quad \text{и} \quad \frac{63,5}{249,5} = \frac{20}{x_2}, \quad (38)$$

откуда находили x_1 и x_2 - массу навески пятиводного сульфата меди на 1 л раствора для приготовления раствора с концентрацией 5 и 20 г/л меди соответственно: $x_1 = 19,6457$ г и $x_2 = 78,5827$ г;

– при расчете необходимого количества серной кислоты для приготовления электролита учитывали плотность и содержание основного вещества в концентрированной серной кислоте, которые брали из сертификата на реактив (плотность 1,84 г/см^3, содержание – 97 %). Затем по нижеприведенным соотношениям рассчитывали сначала массу, а потом объем концентрированной серной кислоты, необходимые для получения медьсодержащих сульфатных электролитов с соответствующей концентрацией по кислоте:

$$\frac{97}{100} = \frac{10}{Y_1}, \qquad (39)$$

откуда масса реактивной кислоты соответственно для концентраций 10 г/л Y_1 = 10,3092 г. Учитывая плотность концентрированной кислоты, получили V_1 = 10,3092:1,84 = 5,60 мл для приготовления 1 л серной кислоты требуемой концентрации.

В качестве добавок в электролит, которые могут влиять на структурные характеристики получаемого медного порошка, использовали сульфаминовую кислоту и этиленгликоль.

Этиленгликоль $HOCH_2$-CH_2OH в очищенном виде имеет вид прозрачной бесцветной жидкости маслянистой консистенции. Этиленгликоль не имеет запаха, на вкус сладковатый, является токсичным веществом, легко растворяется в воде с выделением тепла и уменьшением объема раствора [43]. Структурная формула этиленгликоля представлена на рисунке 2.

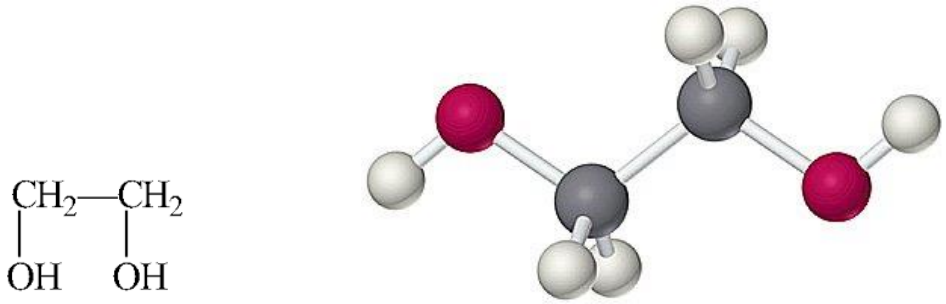


Рисунок 2 – Структурная формула этиленгликоля

С щелочными металлами и щелочами этиленгликоль образует гликоляты, с органическими кислотами и ангидридами – сложные эфиры.

Еще одной добавкой являлась сульфаминовая кислота, которая способна к образованию с медью сульфаматов. Кроме того, она способствует созданию особых условий для осаждения меди, так как экранирует поверхность образуемых частиц за счет адсорбции на поверхности.

Для определения концентрации меди в электролите использовали:

– раствор тиосульфата меди (0,1 г·экв/л), который готовили из фиксанала;

– йодистый калий (кристаллический);

– коллоидный раствор крахмала (0,5 %), который готовили путем растворения при нагревании 0,5 г крахмала в 100 г воды до получения однородного раствора.

Для предотвращения оксиления получаемого в ходе электролитического осаждения медного порошка применяли ингибитор, в качестве которого использовали водный раствор бензотриазола (0,01 %), которым обрабатывали порошок путем промывки перед его просушкой в сушильном шкафу.

Электроды вырезали ножницами по металлу из листовой меди марки МОСТП 48-0318-009-80 по ГОСТ 546-2001. Толщина электродов составляла 1 миллиметр. Размер электродов зависел от размера электролитической ячейки и учитывался в расчетах при определении плотности тока. Если электролитическая ванна была цилиндрической формы, то анод выполняли в виде закольцованной пластины в соответствии с диаметром электролитической ванны.

В качестве катодов использовали медный, алюминиевый, стальной и графитовый катоды. Медный, стальной и алюминиевый катоды были в виде полых трубок. Размеры катодов:

– медный катод: D = 50 мм, H = 55 мм;

– стальной катод: D = 35 мм, H = 60 мм;

– алюминиевый катод: D = 40 мм, H = 60 мм.

Медный катод представлял собой медную трубку, выполненную из меди той же марки, что анод.

Графитовый катод был выполнен в виде цельного сплошного цилиндра с размерами: D = 30 мм, H = 60 мм.

Внешний вид медных катодов и получаемого медного порошка показан на рисунке 3.

Рисунок 3 – Медные электроды и медный порошок, получаемый из сульфатного электролита электролитическим методом

Для очистки электродов от оксидов использовали наждачную бумагу, после чего промывали электроды горячей водой и высушивали, прикрыв фильтровальной бумагой.

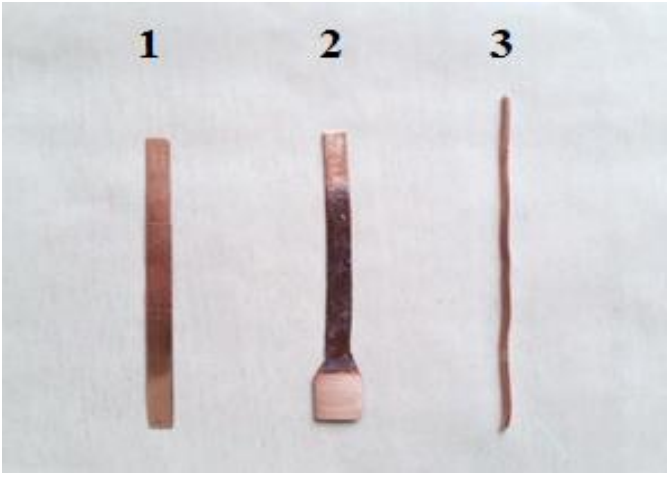
Для выполнения потенциодинамических исследований, связанных с получением поляризационных кривых, применяли электроды в виде:

– электрод сравнения представлял собой медную проволоку диаметром 0,6 мм запрессованную в пробку и погруженную непосредственно в рабочий раствор;

– вспомогательный электрод (анод) – медная полоска толщиной 0,5 мм, со сторонами 5х70 мм;

– рабочий электрод (катод) изготавливали в виде пластинки толщиной 0,9 мм, со сторонами 10х10 мм.

Внешний вид электродов представлен на рисунке 4.



Электроды: 1 – вспомогательный; 2 – рабочий; 3 – сравнения

Рисунок 4 – Медные электроды, используемые для выполнения потенциодинамических исследований

К выполнению исследований электроды подготавливали следующим образом:

– проводили зачистку электродов наждачной бумагой;

– проводили травление с помощью азотной кислоты;

– тщательно промывали дистиллированной водой;

– очищенные электроды осушали фильтровальной бумагой;

– для чистоты эксперимента нерабочие поверхности электродов покрывали лаком.

Фильтровальная бумага также использовалась при фильтровании электролита.

О*борудование для выполнения технологических и потенциодинамических исследований.* Для выполнения *технологических экспериментов* собирали установку, представленную на рисунке 5.

Катоды располагали в центре электролитической ванны и закрепляли на штативе с помощью лапки и с помощью держателя, который был вмонтирован в крышку из органического стекла. Анод также закрепляли с помощью штатива и держателей. Крышка размещалась поверх электролитической ванны.

Для простоты в качестве ванны использовали стеклянный термостойкий стакан объемом 600 мм с диаметром, позволяющим создать расстояние между электродами не менее 10 мм.

Рисунок 5 – Установка для электроосаждения медного порошка

Перемешивание электролита при необходимости осуществляли с помощью магнитной мешалки.

Для сбора медного порошка и в целях защиты электролита от его взвесей иногда использовали специальную диафрагму из полихлорвиниловой фильтроткани, устойчивой к действию кислотного электролита, которую располагали между анодом и катодом. Фильтроткань постепенно теряла свою проницаемость, поэтому ее периодически промывали и очищали механически. Затем проверяли проницаемость диафрагмы для электролита и при необходимости промывку повторяли. Целостность фильтроткани контролировали визуально.

Источник постоянного тока HYKC-20A обеспечивал силу тока до 20 А через разъемные клеммы, к которым с помощью медного проводника подсоединяли электроды. Для контроля силы тока и напряжения использовали мультиметр DT838, позволяющий производить соответствующие измерения до 50 А и до 50 В.

Осаждение металлической меди происходило на внешней поверхности катода. По окончании электролиза производили описание и фотографирование катодного осадка, определяли конечную концентрацию меди в растворе, зачищали и промывали дистиллированной водой анод и после высушивания снова его взвешивали.

Для выполнения *потенциодинамических исследований* собирали установку, в которую входил потенциостат, электрохимическая ячейка и компьютер с соответствующим программным обеспечением (рисунок 6). По окончании процесса электролиза проверяли состояние электродов, производили взвешивание анода (вспомогательного электрода) и записывали наблюдения и результаты в рабочий журнал. Потенциостат обеспечен специальным программным продуктом, работа с которым была

предварительно освоена на специально приготовленных сернокислых электролитах без добавок органических веществ.

а *б*

а – электролитическая ячейка в собранном виде; б – внешний вид установки для выполнения потенциодинамических исследований

Рисунок 6 – Установка для выполнения потенциодинамических исследований по электроосаждению меди

Методики анализов и исследований, проводимых в рамках настоящей дипломной работы. О структуре получаемого медного порошка судили на основании микрофотографий поверхности, выполненных с использованием метода электронной микроскопии и полученных на низковакуумном растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA в комплекте с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Данный микроскоп предназначен для исследования морфологии поверхности металлов, полупроводников и непроводящих материалов (минералов), при увеличении до 300 000 раз с разрешением до 3 нм, проведения элементного состава различных материалов от Be до U [44].

Гранулометрический состав порошка проводили методом сухого просеивания в соответствии с ГОСТ 18318-94. Сита были круглыми (диаметром обечайки – 200 мм, глубина – 50 мм). Рассев порошков осуществляли либо вручную, либо используя встряхивающий аппарат.

Концентрацию меди в электролите определяли йодометрическим методом [45], который основан на протекании окислительно-восстановительной реакции, по которой сначала образуется металлический йод, который затем титруется тиосульфатом натрия в присутствии индикатора – крахмала:

$$2Cu^{2+} + 4J^{-} \rightarrow 2CuJ^{0}\downarrow + J_2^{0}, \quad (40)$$

$$J_2^0 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ. \quad (41)$$

Методика обработки экспериментальных данных. Теоретический выход меди по току при силе тока 15 А и продолжительности 10 минут рассчитывали по закону Фарадея [26, 46]:

$$q = \frac{E}{96500} \cdot I \cdot t, \quad (43)$$

где q – масса (г) выделившегося при электролизе вещества;

I – сила тока (А);

t – время (сек), в течение которого проходит ток в электролизере;

96500 – постоянная Фарадея;

E/96500 – количество вещества, выделяемого одним кулоном, называемое электрохимическим эквивалентом вещества;

E – химический эквивалент вещества.

Для двухвалентной меди электрохимический эквивалент и теоретический выход по току составляют:

$$E_{Cu} = \frac{молекул.масса}{валентность} = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ г-экв}, \quad (44)$$

$$q = \frac{31,75}{96500} \cdot 10 \cdot 600 = 1,9741 \quad (45)$$

Выход медного порошка на катоде рассчитывали по формуле:

$$\eta = (q_{практ} / q_{теор}) * 100, \%. \quad (46)$$

Сила тока на ванне электролизера является главным фактором, определяющим ее производительность. Плотность тока связывает силу тока с суммарной рабочей поверхностью катодов (катодная плотность тока) или анодов (анодная плотность тока) в ванне:

$$i=I/S, \quad (47)$$

где i - плотность тока, А/м^2;

I - сила тока на ванне, А;

S - суммарная рабочая поверхность катодов или анодов, м^2.

Поскольку площади поверхности электродов, используемых в работе, были разными, силу тока пересчитывали в таблицах на плотность тока.

Фактическое количество осажденного медного порошка рассчитывали, исходя из баланса процесса электролиза, то есть учитывали изменение

концентрации меди в электролите, его объем и уменьшение массы растворимого анода:

$$Q_ф = (C_0 – C_{кон})\cdot V + (m_0 – m_{кон}), \quad (48)$$

где C_0 и $C_{кон}$ – начальная и конечная концентрации двухвалентной меди в электролите, г/л;

V – объем электролита, л;

m_0 и $m_{кон}$ – начальная и конечная массы растворимого медного анода, г.

В случае уменьшения концентрации в водном растворе итоговая масса осажденной меди будет выше потери массы на аноде и, наоборот, в случае повышения концентрации меди в электролите по сравнению с исходной, масса осажденной меди будет меньше потери массы на аноде.

2.2 Потенциодинамические исследования анодного растворения меди при использовании сернокислого электролита

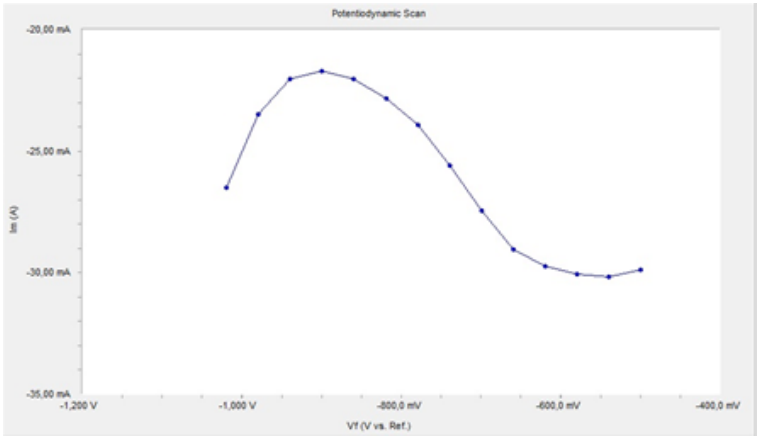
Влияние концентрации серной кислоты в электролите на характер протекания анодного процесса. Анализ полученных зависимостей показывает (рисунок 7), что при повышении концентрации серной кислоты при концентрации меди 10 г/л происходит рост предельного анодного тока с переходом из кинетического режима растворения с уменьшением величины анодного тока вплоть до 21,69 мА и затем переход при 899 мВ в диффузионный с нарастанием анодного тока до 26,5 мА при 1019 мВ.

При концентрации серной кислоты 10 г/л в электролите роль кинетического режима более активная, но переход в диффузионную область происходит при достижении меньших значений потенциала.

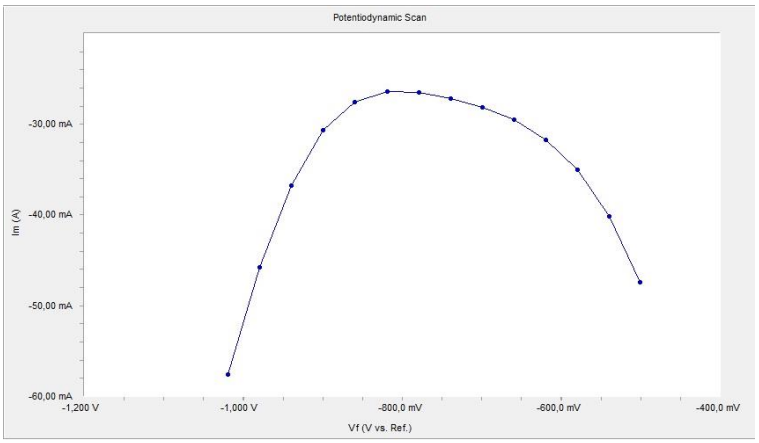
При концентрации меди 25 г/л в составе электролите характер кривых несколько меняется, становится более заметным влияние диффузионного режима на процесс анодного растворения меди.

При концентрации меди в электролите 50 г/л характер поляризационных кривых меняется кардинально, концентрационный фактор влияет настолько сильно, что даже рост концентрации серной кислоты не позволяет сдвинуть анодный процесс в кинетическую область.

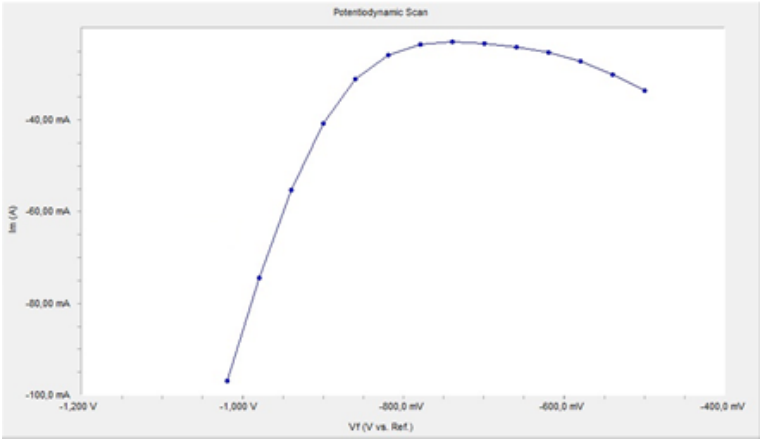
Для сравнения и оценки протекания анодного процесса при разных концентрациях серной кислоты контролировали массу анода до и после проведения электролиза, при выполнении которого продолжительность каждого эксперимента составляла 14 с. Результаты выполненных потенциодинамических исследований анодного процесса приведены в таблице 1. Как видно из полученных данных наибольшее количество растворенной меди получалось при использовании электролита с концентрацией 50 г/л [47].



а)



б)



в)

Концентрация серной кислоты в электролите, г/л: а – 10; б –25; в – 50

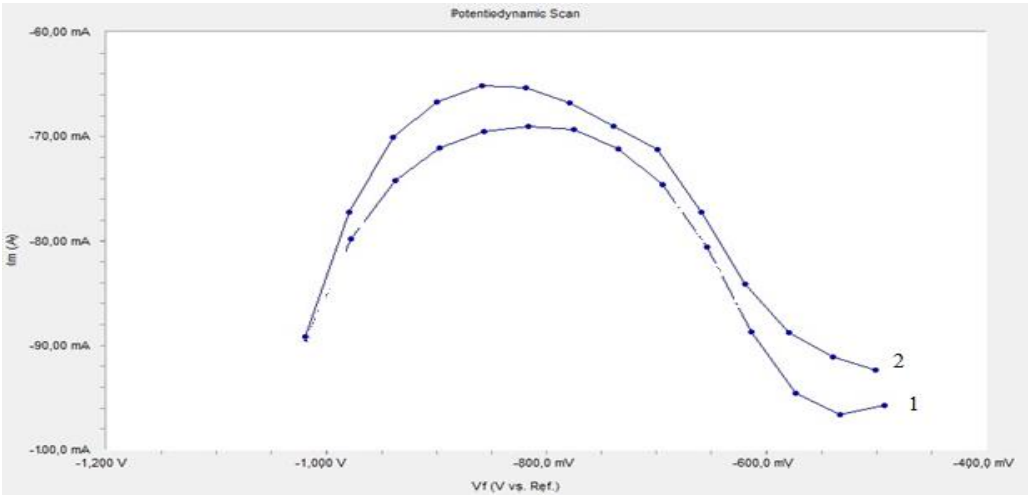
Рисунок 7 – Поляризационные кривые анодного растворения меди при использовании сульфатного медьсодержащего электролита

Таблица 1 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди при использовании сульфатного электролита

C_{Cu}, г/л	C_{H2SO4}, г/л	I_a, мА		V_a, мВ		m_a, г		Δm_a, г
		макс.	мин.	при $I_{макс.}$	при $I_{мин.}$	нач.	кон.	
10	10	30,18	21,69	539,50	899,3	1,0625	1,0624	0,0001
10	25	57,58	26,41	1019,00	819,3	0,9864	0,9859	0,0005
10	50	96,84	22,92	1019,00	739,3	1,0345	1,0337	0,0008
25	10	79,00	60,00	819,20	499,4	1,0600	1,0599	0,0001
25	25	100,20	78,76	579,30	859,2	0,9773	0,9763	0,0010
25	50	233,50	70,59	1019,00	739,4	1,0485	1,0467	0,0018
50	10	170,00	100,00	1019,00	499,4	1,0563	1,0562	0,0001
50	25	17,29	10,82	1019,00	500,4	1,0130	1,0100	0,0003
50	50	142,50	65,79	1019,00	500,4	1,0269	1,0259	0,0010

2.3 Потенциодинамические исследования анодного процесса при электролизе меди из электролита в присутствии этиленгликоля

Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в присутствии этиленгликоля проводили при его концентрациях в электролите 2, 20 и 50 г/л. Поляризационные кривые были получены для двух составов электролита (рисунок 8, таблица 2) [47].



Состав электролитов:

1 – 25 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4, 2 г/л этиленгликоля;

2 – 25 г/л Cu, 50 г/л H_2SO_4, 50 г/л этиленгликоля

Рисунок 8 – Поляризационные кривые анодного растворения меди при использовании сульфатного электролита с добавкой в него этиленгликоля

Независимо от концентрации этиленгликоля, характер потенциодинамических кривых сохраняется и с ростом концентрации серной кислоты происходит нарастание влияния кинетических факторов.

При увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде [47].

Таблица 2 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди при использовании сульфатного электролита с добавкой в его состав этиленгликоля

Концентрация этиленгликоля, г/л	I_a, мА		V_a, мВ		m_a, г		Δm_a, г
	макс.	мин.	при $I_{макс.}$	при $I_{мин.}$	нач.	кон.	
25 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4							
0	100,2	78,54	579,3	859,2	0,9773	0,9763	0,0010
2	96,0	68,0	539,4	819,4	0,9254	0,9250	0,0004
50	92,0	65,0	500,4	859,2	0,9230	0,9225	0,0005
25 г/л Cu, 50 г/л H_2SO_4							
0	233,5	70,59	1019,0	739,4	1,0485	1,0467	0,0018
2	100,0	70,0	1019,0	819,3	0,9225	0,9223	0,0002
50	100,0	67,0	499,4	819,2	0,9108	0,9102	0,0006

Как следует из таблицы 2, масса растворенной меди уменьшается с ростом концентрации этиленгликоля, что говорит о сдерживании растворения меди этим реагентом в связи с изменением характера растворения и перехода его из диффузионного в кинетический режим.

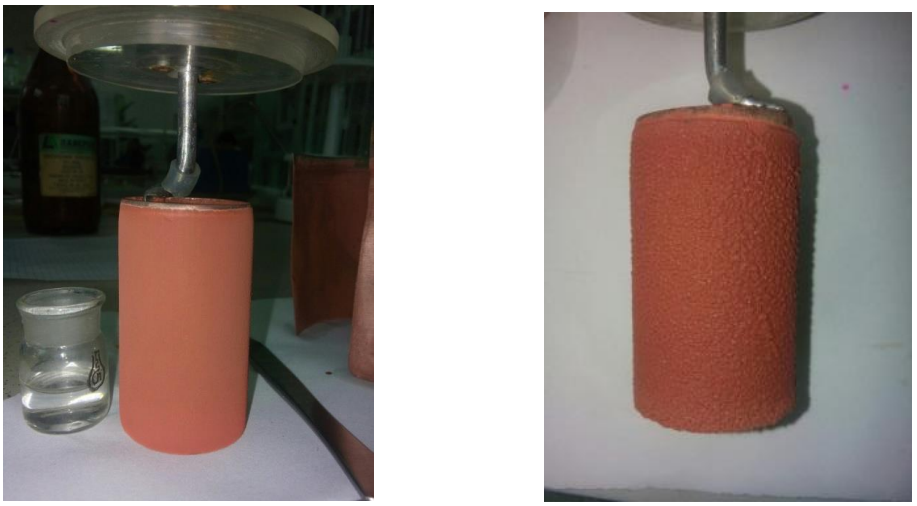
2.4 Технологические опыты по изучению влияния этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка

Количество этиленгликоля было выбрано в интервале от 5 до 50 мл/л электролита. Нижняя граница обусловлена сложностью отбора этиленгликоля ввиду его вязкости, верхняя – экономическими показателями.

Наблюдения показали, что осаждаемый порошок во всех случаях имеет визуально однородную структуру, цвет порошка – ярко-розовый (рисунок 9). Результаты технологических исследований представлены в таблице 3 и на рисунке 10.

Как видно из полученных данных, зависимости выхода медного порошка по току от количества этиленгликоля имеют максимумы, причем небольшая добавка в электролит этиленгликоля вызывает существенное

повышение выхода по току, а увеличение количества до 50 мл/л сопровождается его снижением по сравнению с выходом по току медного порошка при его электроосаждении из электролита без добавки этиленгликоля. Это может быть связано с тем, что увеличивается вязкость раствора и образуются устойчивые комплексы этиленгликоля с медью, которые не осаждаются на катоде, а также с кинетическими факторами, сдерживающими осаждение меди на катоде.



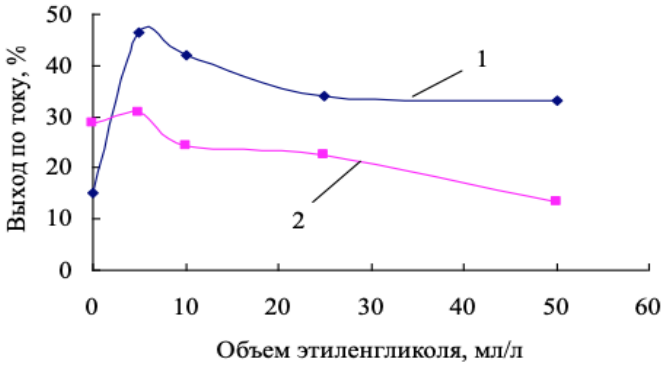
а *б*

Содержание этиленгликоля в электролите мл/л: а – 5,0; б – 25,0

Рисунок 9 – Полученный на катоде медный порошок в присутствии этиленгликоля

Таблица 3 – Влияние концентрации этиленгликоля в электролите на выход по току медного порошка

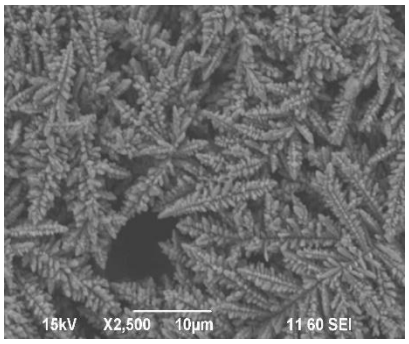
Опыт	Количество этиленгли-коля, мл/л	C_{Cu}, г/л		Масса анода, г		$\Delta M_{анода}$, г	$q_{Cu\ факт}$, г	η, %
		нач.	кон.	нач.	кон.			
1	0	4,640	5,270	79,1429	78,5274	0,6155	0,3005	15,22
2	5	6,350	6,350	94,2854	93,3705	0,9149	0,9149	46,34
3	10	6,490	6,032	93,3717	92,7727	0,5990	0,8280	41,94
4	25	6,255	5,983	92,7722	92,1882	0,5338	0,6698	33,92
5	50	4,794	4,745	92,1921	91,5622	0,6299	0,6544	33,14
6	0	20,504	20,608	96,0459	95,4270	0,6189	0,5669	28,71
7	5	20,955	20,955	91,5540	90,9486	0,6054	0,6054	30,66
8	10	19,920	20,160	90,9606	90,3621	0,5985	0,4785	24,23
9	25	19,782	20,125	90,3605	89,7421	0,6184	0,4469	22,63
10	50	19,782	20,485	89,7315	89,1150	0,6165	0,2650	13,42



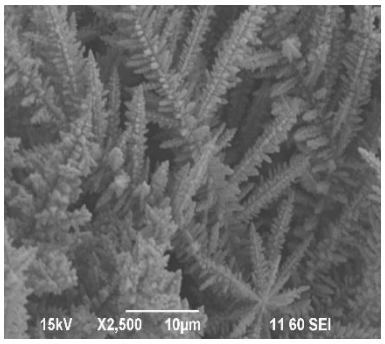
Концентрация меди в электролите: 1 – 5 г/л; 2 – 20 г/л

Рисунок 10 – Влияние количества этиленгликоля в электролите на выход медного порошка по току

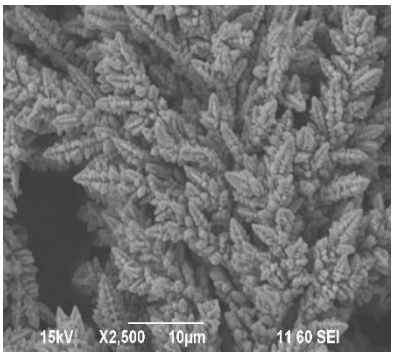
Добавка этиленгликоля влияет не только на выход меди по току, но и на качество осаждаемого медного порошка, поэтому образцы порошка были подвергнуты анализу методом электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности медного порошка, полученного при осаждении из электролита в присутствии этиленгликоля из сульфатного электролита с концентрацией 10 г/л H_2SO_4, представлены на рисунке 11.



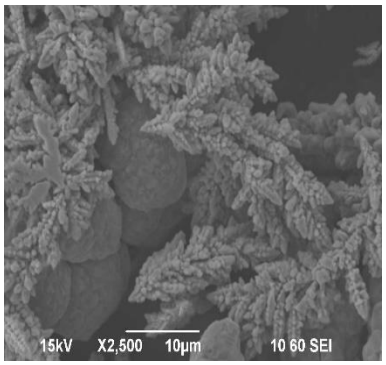
C_{Cu} = 5 г/л; $V_{этиленгликоля}$ = 5 мл/л



C_{Cu} = 5 г/л; $V_{этиленгликоля}$ = 50 мл/л



C_{Cu} = 20 г/л; $V_{этиленгликоля}$ = 5 мл/л



C_{Cu} = 20 г/л; $V_{этиленгликоля}$ = 50 мл/л

Рисунок 11 – Влияние добавки этиленгликоля на изменение микроструктуры медного порошка из сульфатного электролита

При сравнении микрофотографий видно, что с ростом концентрации этиленгликоля и меди в электролите происходит не только увеличение крупности дендритов, но и уменьшение их разветвленности, а также появление крупных зерен сферической формы. Гранулометрический анализ полученного порошка подтвердил результаты, полученные методом электронной микроскопии, выход мелкой фракции значительно снижается при повышении концентрации этиленгликоля в электролите.

Таким образом, этиленгликоля в электролит не следует увеличивать его концентрацию более 10 мл/л, поскольку ухудшается качество получаемого медного порошка.

2.5 Технологические опыты по изучению влияния этиленгликоля и сульфаминовой кислоты на процесс электролитического осаждения медного порошка

Известно из литературных данных, что кетоны также могут образовывать комплексные соединения с ионами меди, поэтому были проведены поисковые исследования по совместному влиянию на процесс электроосаждения двух поверхностно-активных веществ – сульфосалициловой кислоты и выбранного в качестве кетона – диметилкетона, как наиболее распространенного из кетонов.

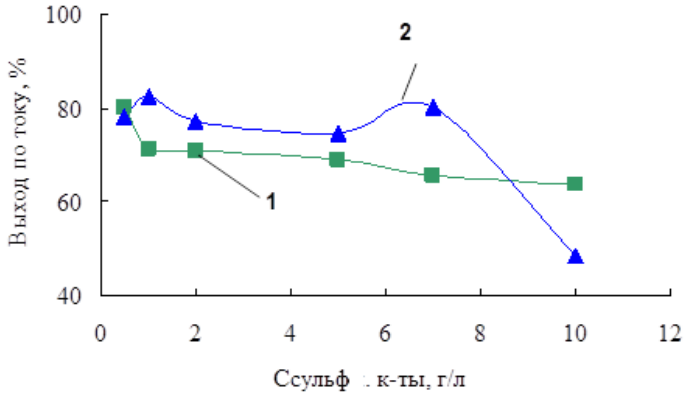
Полученные в ходе эксперимента данные представлены в таблице 4 и на рисунке 12 при электроосаждении медного порошка в присутствии сульфосалициловой кислоты и этиленгликоля на медном и графитовом катодах.

Таблица 4 – Осаждение медного порошка из сульфатного электролита в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля

Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	Масса анода, г		Выход медного порошка, г		Выход по току, %
	исх.	кон.	теор.	факт.	
Медный катод					
0,5	92,4624	80,6428	1,5828	1,2696	80,21
1,0	80,6428	78,4134		1,1294	71,35
2,0	78,4134	76,6172		1,1262	71,15
5,0	76,6172	74,7231		1,0942	69,13
7,0	74,7231	72,6318		1,0413	65,79
10,0	72,6318	70,4214		1,0104	63,84
Графитовый катод					
0,5	69,8833	68,0929	1,5828	1,2404	78,37
1,0	68,0929	66,1886		1,3043	82,40
2,0	66,1886	64,4136		1,2250	77,39

Продолжение таблицы 4

Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	Масса анода, г		Выход медного порошка, г		Выход по току, %
	исх.	кон.	теор.	факт.	
5,0	64,4136	62,6834		1,1802	74,58
7,0	62,6834	60,4641		1,2693	80,19
10,0	60,4641	59,2444		0,7697	48,63
Примечания: исходная концентрация меди в электролите – 10 г/л; сила тока – 8 А; продолжительность электролиза – 10 минут; концентрация серной кислоты – 50 г/л; концентрация этиленгликоля – 10 г/л.					

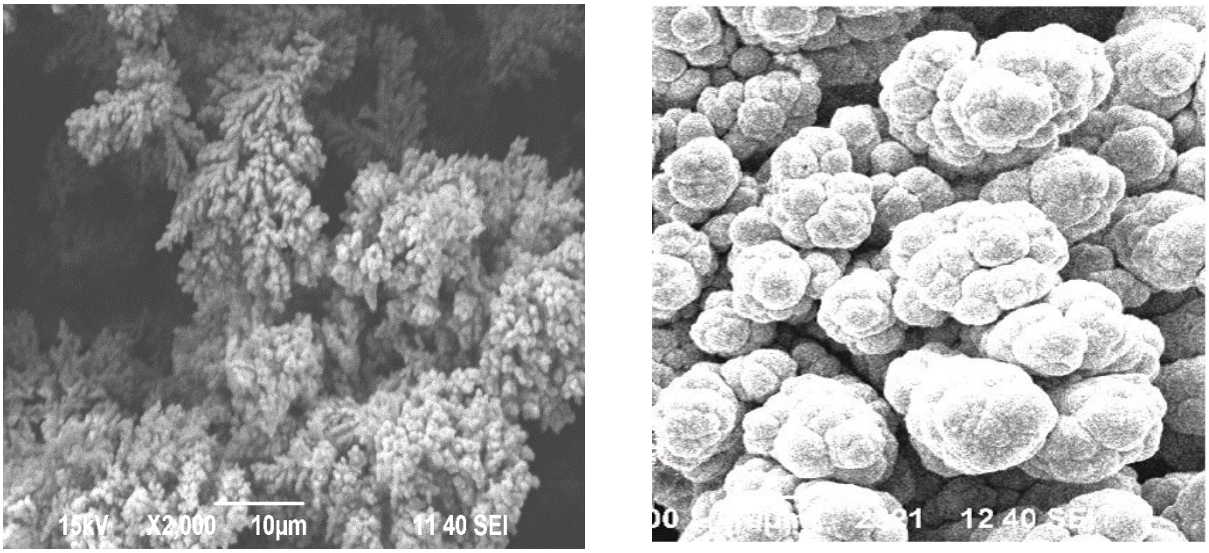


Материал катода: 1 – медь; 2 – графит

Рисунок 12 – Влияние концентрации сульфаминовой кислоты в электролите на выход медного порошка по току в присутствии этиленгликоля

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что совместное присутствие сульфаминовой кислоты и этиленгликоля отражается на выходе медного порошка по току, в целом снижая его до 70-85 %. С ростом концентрации сульфаминовой кислоты в электролите выход медного порошка значительно снижается и составляет при концентрации сульфаминовой кислоты 10 г/л всего около 50 %. Это может быть вызвано образованием устойчивых комплексных соединений меди с поверхностно-активными веществами.

Добавка сульфаминовой кислоты сопровождается малым количеством выделяемого водорода; при этом наблюдается формирование крупных агрегатов с практически правильной сферической или полусферической формами и их упорядоченное расположение (рисунок 13). При концентрации кислоты > 5 г/л образуются плотные, плохо снимаемые осадки даже при плотности тока более 1500 А/см^2. Увеличение концентрации сульфаминовой кислоты более 10 г/л приводит к получению медной фольги.



а) б)

Рисунок 13 – Микрофототографии медного порошка, полученного из сульфатного электролита с концентрацией меди 10 г/л без добавок поверхностно-активных веществ (а) и в присутствии 5 г/л сульфаминовой кислоты и 5 мл/л этиленгликоля (б)

Получаемые в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля порошки меди отличались более темным цветом по сравнению с порошками, полученными из модельных растворов без добавления (рисунок 14).

Рисунок 14 – Полученный на катоде медный порошок в присутствии этиленгликоля (5,0 мл/л) и сульфаминовой кислоты (5,0 г/л)

Выводы по разделу 2:

– независимо от концентрации этиленгликоля, характер поляризационных кривых сохраняется и с ростом концентрации серной кислоты происходит нарастание влияния кинетических факторов;

– при увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде;

– при росте концентраций этиленгликоля выход меди по току падает;

– добавка в сульфатный медьсодержащий электролит небольшого количества этиленгликоля при электролизе с использованием медного катода способствует получению мелкодисперсного медного порошка с развитой дендритной структурой;

– повышение концентрации этиленгликоля в электролите вызывает укрупнение дендритов меди при электролизе и появление зерен сферической формы;

– гранулометрический анализ полученного порошка подтвердил результаты, полученные методом электронной микроскопии, выход мелкой фракции значительно снижается при повышении концентрации этиленгликоля в электролите;

– совместное присутствие сульфаминовой кислоты и этиленгликоля отражается на выходе медного порошка по току, снижая его до 70-85 %;

– с ростом концентрации сульфаминовой кислоты в электролите выход медного порошка значительно снижается и составляет при концентрации сульфаминовой кислоты 10 г/л всего около 50 %. Это может быть вызвано образованием устойчивых комплексных соединений меди с поверхностно-активными веществами;

– получаемые в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля порошки меди отличались более темным цветом по сравнению с порошками, полученными из модельных растворов без добавления;

– добавка сульфаминовой кислоты сопровождается малым количеством выделяемого водорода, при этом наблюдается формирование крупных агрегатов с практически правильной сферической или полусферической формами и их упорядоченное расположение;

– при концентрации сульфаминовой кислоты в составе электролита более 5 г/л образуются плотные, плохо снимаемые осадки даже при плотности тока более 1500 А/см^2;

– увеличение концентрации сульфаминовой кислоты более 10 г/л приводит к получению медной фольги.

3 Экономическая часть

Расчет затрат на проведение исследований. Данная магистерская диссертация выполнялась в лаборатории с использованием технологического и аналитического оборудования. На все лабораторное оборудование имеется годовые отчисления на его восстановление в виде морального и физического старения – амортизационные отчисления. Также к затратам на проведение исследований относятся затраты на основные и вспомогательные материалы, затраченная электроэнергия, вода и заработная плата сотрудникам [48].

Расчет затрат на проведение исследований рассчитывается по формуле:

$$З_{НИР} = З_{О.В.М} + З_{Э/Э} + З_{З.П.} + З_{Х.В} + З_{А(м)}, \quad (49)$$

где $З_{НИР}$ - общая себестоимость исследования;
$З_{О.В.М}$ - затраты на основные и вспомогательные материалы;
$З_{Э/Э}$ - затраты на электроэнергию;
$З_{Х.В}$ - затраты на холодную воду;
$З_{З.П.}$ - заработная плата;
$З_{А(м)}$ - амортизационные отчисления.

Расчет затрат на основные и вспомогательные материалы. Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения эксперимента, а также для проведения химических анализов. Результаты расчета представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов на работу	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Глицерин, л	0,18	800	144
Этиленгликоль, л	0,22	2000	440
Диметилкетон, л	0,09	1500	135
Дистиллированная вода, л	100	25	2500
Серная кислота 98 %, л	0,0756	800	60,48
Фильтровальная бумага, упак.	0,1	700	70
Наждачная бумага, $м^2$	1,0	520	520
Пипетка, шт.	4	200	800
Стакан, шт.	2	200	800
Мерная колба (объем 1000 мл), шт	1	1500	1500

Продолжение таблицы 5

Наименование материалов	Расход материалов на работу	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Бюретка, шт.	1	3000	3000
Бутыли, шт.	5	500	2500
Стеклянная палочка, шт.	2	50	100
Медный купорос, кг	1,25	2000	2500
Итого:			15069,48

Таким образом, затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 15069,48 тг.

Расчет затрат на электроэнергию. В данной работе электричество потребляет установка для электролиза, которая состоит из выпрямителя и электролизера и потребляет за 1 час 0,24 кВт, общая продолжительность опытов – 3,33 часов, потребление электроэнергии 0,24 * 3,33 = 0,79 кВ. Следовательно, и общий расход электроэнергии будет составлять 0,79 кВ. Стоимость 1 кВт·ч электричества составляет 18,23 тг. Тогда затраченные 0,79 кВт будут стоить:

$$0,79 * 18,23 = 14,40 \text{ тг.} \quad (50)$$

Расчет затрат на холодную воду. Расход холодной воды рассчитывается на 20 опытов. В среднем на один опыт расходуется 0,5 литра воды, на 20 опыта соответственно расходуется 10 литров воды. Расход воды на мытье химической посуды составляет 1 $м^3$. Общий расход холодной воды составит 1,010 $м^3$. Стоимость 1 $м^3$ холодной воды составляет 46 тг., тогда 1,010 $м^3$ будут стоить:

$$1,010 * 46 \approx 46,46 \text{ тг.} \quad (51)$$

Затраты на канализацию составят:

$$1,010 * 10,08 \approx 10,18 \text{ тг.} \quad (52)$$

Итого затрат на использованную воду в данной работе составит:

$$46,46 + 10,8 = 56,64 \text{ тг.} \quad (53)$$

Расчет заработной платы и начислений. Заработная плата руководителя (старший преподаватель, 1 ставка) составляет 80000 тг. в месяц, а исполнителя (инженер, 0,5 ставки) – 40000 тг. в месяц. Продолжительность

работы – 2 месяца, количество работающих – 2. Таким образом, заработная плата работающих составит 200000 тг.

Установленные начисления в индивидуальный подоходный налог (21 %) и начисления в фонд занятости (2 %) [49], определяются от общей суммы выплачиваемой заработной платы и равны соответственно:

$$200000 \cdot 0{,}21 = 42000 \text{ тг}, \quad (54)$$

$$200000 \cdot 0{,}02 = 4000 \text{ тг}. \quad (55)$$

Итого заработная плата со всеми начислениями составит:

$$200000 + 42000 + 4000 = 246000 \text{ тг}. \quad (56)$$

Расчет амортизационных отчислений. Амортизационные отчисления для оборудования лаборатории даны в таблице 6. Норму ($Н_а$) и суммы амортизации определим по сроку службы оборудования согласно формуле:

$$Н_а = \frac{100}{В}, \quad (57)$$

где В – срок службы.

Таблица 6 - Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Коли-чество	Цена, тг.	Годовая стоимость, тг	$Н_а$, %	Годовая сумма аморти-зации, тг
Выпрямитель	10	1	32000	32000	10	3200
Электролизер	10	1	25000	25000	10	2500
Амперметр	10	1	7100	7100	10	710
Итого				64100		6410

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 64100 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 6410 тг. За два месяца сумма амортизационных отчислений составит 1068,33 тг.

Расчет общей суммы затрат. Расчет общей суммы затрат включает в себя затраты на сырье, реактивы, воду, электроэнергию, амортизационные отчисления за оборудование и заработную плату [49]. Все затраты сведены в таблицу 7.

Расчет изменения себестоимости. Исследования по получению мелкодисперсного медного порошка приведет к изменению производительности (площадь покрытия в единицу времени) на 8 %.

Таблица 7 – Общие затраты на научно-исследовательскую работу

Наименование затрат	Сумма затрат, тг
Основные и вспомогательные материалы	15069,48
Электричество	14,40
Холодная вода	56,64
Заработная плата с отчислением	246000
Амортизационные отчисления за два месяца	1068,33
Итого:	261140,52

Поэтому снижение себестоимости может быть определено по формуле:

$$U = З * \frac{(E_2 - E_1)}{E_2}, \quad (58)$$

где З – затраты на исследования;

E_1 – выход мелкодисперсного медного порошка до мероприятий, направленных на совершенствование технологии в единицу времени, %; E_1 = 80 %;

E_2 – выход мелкодисперсного медного порошка после выполненных исследований, %; E_2 = 86 %,

$$U = 261140,52 * \frac{86-80}{100} = 15668,43 \text{ тг.} \quad (59)$$

Расчет экономического эффекта исследовательской работы. В данной исследовательской работе рассматривается получение покрытий на основе рения электроосаждением. Применение данного способа обеспечит получение качественных покрытий и рост производительности по площади покрытия, что окажет влияние на его себестоимость и обеспечит более высокую экономическую эффективность производства.

При расчете экономического эффекта следует учитывать затраты и накопления на научно-исследовательскую работу.

Расчет накоплений и рентабельности на исследовательскую работу. Накопления (А) рассчитываются по следующей формуле:

$$A = C_п * I_о * 0,33, \quad (60)$$

где $C_п$ – первоначальная стоимость оборудования, умноженная на 0,33;

$I_о$ – индексация, которую принимаем равной 1,082.

Таким образом, сумма накоплений за 2 месяца составит:

$$А = 64100 * 1,082 * 0,33 = 22887,54 \text{ тг.} \quad (61)$$

Тогда на первый год сумму затрат ($А_1$) определим по формуле:

$$А_1 = С_п * 0,33 * I_о * (1 + е)^1, \quad (62)$$

где е – коэффициент эффективности, равный 0,1:

$$А_1 = 64100 * 0,33 * 1,082 * (1 + 0,1)^1 = 25176,30 \text{ тг.} \quad (63)$$

На второй год сумма затрат будет рассчитываться по формуле:

$$А_2 = С_п * 0,33 * I_о * (1 + е)^2; \quad (64)$$

$$А_2 = 64100 * 0,33 * 1,082 * (1 + 0,1)^2 = 27693,93 \text{ тг.} \quad (65)$$

Стоимость работы (В) считается по следующей формуле:

$$В = З + А. \quad (66)$$

Таким образом, стоимость работы за 2 месяца составит:

$$В = 261140,52+22887,54=284028,06 \text{ тг.} \quad (67)$$

Тогда на первый год стоимость работы будет равна:

$$В_1 = 261140,52 + 25176,30 = 286316,82 \text{ тг.} \quad (68)$$

Тогда на второй год стоимость работы составит:

$$В_2 = 26140,52 + 27693,93 = 288834,45 \text{ тг.} \quad (69)$$

Для того, чтобы рентабельность была хотя бы 10 %, экономический эффект должен составлять:

$$Э_о = (З + А) * 0,1, \quad (70)$$

$$Э_о = (261140,52 + 22887,54) * 0,1 = 28402,80 \text{ тг.} \quad (71)$$

Так как работа проводилась в течение двух месяцев, то экономический эффект по истечении этого времени будет равен:

$$Э_1 = [З + С_п * I_о * 0,33 * (1 + e)^1] * 0,1 * \frac{2}{12}, \quad (72)$$

$$Э_1 = [26140,52 + 25176,30] * 0,1 * \frac{2}{12} = 2043,89 \text{ тг.} \quad (73)$$

Экономический эффект научно-исследовательской работы при рентабельности 10 % по результатам первого года составит:

$$28402,80 + 3308,68 = 30446,69 \text{ тг.} \quad (74)$$

На второй год экономический эффект научно-исследовательской работы при 10 % рентабельности определяется по формуле:

$$Э_2 = [З + С_п * I_о * 0,33 * (1 + e)^2] * 0,1 * \frac{2}{12}, \quad (75)$$

$$Э_2 = [261140,52 + 27693,93] * 0,1 * \frac{2}{12} = 2248,28 \text{ тг.} \quad (76)$$

Экономический эффект научно-исследовательской работы при 10 % рентабельности на второй год составит:

$$28402,80 + 2248,28 = 30651,08 \text{ тг.} \quad (77)$$

Срок окупаемости работы на единицу продукции [60]:

$$Т = \frac{К}{U}, \quad (78)$$

где К – единовременные затраты (капитальные вложения);

U – изменение себестоимости (прибыль).

$$Т = 64100/15668,43 = 4,09 \text{ года.} \quad (80)$$

Таким образом, срок окупаемости работы составит 4,09 года.

Технико-экономические показатели. На основании рассчитанных данных составим таблицу основных технико-экономических показателей (таблица 8), характеризующих данную научно-исследовательскую работу.

Таблица 8 – Технико-экономические показатели дипломной работы

Показатели	Значения
Средняя продолжительность электролиза, ч	0,25

Продолжение таблица 8

Показатели	Значения
Концентрация меди в электролите, г/дм^3	5
Сила тока, А	20
Капитальные затраты на оборудование, тг	15069,48
Затраты на исследования, тг	262209,47
Заработная плата и начисления, тг	295200
Накопления на исследования, за 2 месяца тг	22887,54
Накопления на исследования за первый год, тг	25176,30
Накопления на исследования за второй год, тг	27693,93
Стоимость работы, тг (за 2 месяца)	285097,04
Стоимость работы на первый год, тг	287385,3
Стоимость работы на второй год, тг	289902,93
Срок окупаемости, мес.	4,09 года
Экономический эффект при 10 % рентабельности за первый год, тг	30446,69
Экономический эффект за второй год, тг	30651,08

Выводы по разделу 3:

– расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат составляют капитальные затраты и затраты на заработную плату исполнителей научно-исследовательской работы;

– экономический эффект при 10 % рентабельности работы за первый год может составить 30446,69 тг, по результатам второго года – 30651,08 тг;

– срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 4,09 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с успехом достигнута цель, которой являлось изучение изучение влияния сульфаминовой кислоты и этиленгликоля на процесс электролитического осаждения медного порошка из сульфатного электролита. В соответствие с поставленной целью были решены поставленные в работе задачи, которые завершились следующими выводами:

а) по критическому анализу литературных источников:

1) истощение рудных запасов меди постепенно приводит к уменьшению объема ее производства, поэтому постоянно происходит поиск новых оптимальных методов переработки рудного сырья;

2) основная часть рудного сырья перерабатывается пирометаллургическими методами, однако перспективность гидро- и электрометаллургических методов получения меди в настоящее время растет;

3) благодаря ценным свойствам меди области ее применения обширны и в настоящее время находят все большее применение порошки меди;

4) наиболее распространенным методом получения медного порошка является электролитический;

5) на процесс получения и структуру получаемого электролитического медного порошка влияет ряд технологических факторов, в числе которых – добавка в состав электролита поверхностно-активных веществ органического происхождения;

6) многоатомные спирты могут оказывать влияние на крупность медного порошка, так как при достижении определенной их концентрации в составе электролита в приэлектродном пространстве присутствует большое количество молекул спирта, что приводит к уменьшению катодных токов, снижению концентрации меди в прикатодном пространстве и способствует формированию высокодисперсных осадков, поэтому необходимо подробнее изучить влияние этих реагентов на процесс получения медного порошка;

б) по экспериментальной части:

1) независимо от концентрации этиленгликоля, характер поляризационных кривых сохраняется и с ростом концентрации серной кислоты происходит нарастание влияния кинетических факторов;

2) при увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде;

3) при росте концентраций этиленгликоля выход меди по току падает;

4) добавка в сульфатный медьсодержащий электролит небольшого количества этиленгликоля при электролизе с использованием медного катода способствует получению мелкодисперсного медного порошка с развитой дендритной структурой;

5) повышение концентрации этиленгликоля в электролите вызывает укрупнение дендритов меди при электролизе и появление зерен сферической формы;

6) гранулометрический анализ полученного порошка подтвердил результаты, полученные методом электронной микроскопии, выход мелкой фракции значительно снижается при повышении концентрации этиленгликоля в электролите;

7) совместное присутствие сульфаминовой кислоты и этиленгликоля отражается на выходе медного порошка по току, снижая его до 70-85 %;

8) с ростом концентрации сульфаминовой кислоты в электролите выход медного порошка значительно снижается и составляет при концентрации сульфаминовой кислоты 10 г/л всего около 50 %. Это может быть вызвано образованием устойчивых комплексных соединений меди с поверхностно-активными веществами;

9) получаемые в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля порошки меди отличались более темным цветом по сравнению с порошками, полученными из модельных растворов без добавления;

10) добавка сульфаминовой кислоты сопровождается малым количеством выделяемого водорода, при этом наблюдается формирование крупных агрегатов с практически правильной сферической или полусферической формами и их упорядоченное расположение;

11) при концентрации сульфаминовой кислоты в составе электролита более 5 г/л образуются плотные, плохо снимаемые осадки даже при плотности тока более 1500 А/см^2;

12) увеличение концентрации сульфаминовой кислоты более 10 г/л приводит к получению медной фольги.

в) по экономической части:

1) расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат составляют капитальные затраты и затраты на заработную плату исполнителей научно-исследовательской работы;

2) экономический эффект при 10 % рентабельности работы за первый год может составить 30446,69 тг, по результатам второго года – 30651,08 тг;

3) срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 4,09 года.

Научная, социальная и познавательная ценность результатов работы. Выполненная работа является ценной как с научной, так и с социальной точки зрения, поскольку получены новые научные и технологические данные по электролитическому осаждению меди в присутствии сульфаминовой кислоты и этиленгликоля. Поиск новых добавок и их применение в процессе электролитического осаждения меди может отразиться на развитии научной школы Казахстана в этом направлении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Медь. Материал из Википедии – свободной энциклопедии // Электронная версия на сайте http://ru.wikipedia.org/wiki/Медь Дата обращения к сайту 12.12.2021.

2 Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.

3 Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.

4 U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2009. // Электронная версия на сайте http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2009/mcs2009.pdf Дата обращения к сайту 24.12.2021.

5 Медь и ее свойства. // Электронная версия на сайте http://alhimikov.net/cuprum/02.html Дата обращения к сайту 12.12.2021.

6 Фримантл М. Химия в действии. – М.: Мир, 1991. – Т. 2.

7 Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000.

8 Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Пашков Д.Г. Аммиачная гидрометаллургия. – Новосибирск: Наука, 2001. – 196 с.

9 Медь. // Электронная версия на сайте http://melita.com.ua/spravochnik_med.html Дата обращения к сайту 08.01.2022.

10 Алиев И.И. Электротехнический справочник. Т.1. – М.: ИП РадиоСофт, 2006. – С. 246.

11 Медь, ее свойства и сплавы // Электронная версия на сайте http://www.cniga.com.ua/index.files/cuprum.htm Дата обращения к сайту 12.12.2021.

12 Свойства меди. // Электронная версия на сайте https://chemege.ru/cuprum/ Дата обращения к сайту 11.02.2022.

13 Севрюков Н.Н., Кузьмин Б.А., Челищев Е.В. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1976.

14 Смирнов В.И. Металлургия меди и никеля. – М.: Металлургия, 1984.

15 Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1978.

16 Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы./ Под. ред. В. Шатта. – М.: Металлургия, 1983. – 495 с.

17 Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1985.

18 Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 2001.

19 Порошковая металлургия и напыленные покрытия. / Под. ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 791 с.

20 Порошковые материалы. – Алма-Ата: Ғылым, 1991.

21 Порошковая металлургия в СССР. – М.: Металлургия, 1983.

22 Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Ультрадисперсные порошки меди и токопроводящие композиции на их основе. // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – № 8. – С. 937-937.

23 Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. – М.: МИСиС, 2001.

24 Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов. – М.: Металлургия, 1988.

25 Осокин Е. Н. Артемьева О. А. Процессы порошковой металлургии. – Версия 1.0. – Электронный ресурс: курс лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – Электронные данные (5 Мб).

26 Исаков В.Т. Электролиз меди. – М.: Металлургия, 1970.

27 Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.

28 Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. – М.: Наука, 1969.

29 Баймаков Ю. В., Журин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. – М.: Металлургия, 1977.

30 Гамбург Ю.Д. Зависимость размера зерен электрохимически осажденного металла от перенапряжения // Электрохимия. – 1999. – 35. – № 9. – С. 1157-1159.

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

32 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Особенности порошкообразования при электролизе меди // Промышленность Казахстана. – 2005. – №8. – С.70-71.

33 А.С. 406955 СССР. Способ электрохимического получения медного порошка / Пахомова И.Г., Гаргова В.П., Номберг И.И. и др. Заявл. 20.05.1872; опубл. в Б.И. 1973, №46.

34 Кобжанов А.С. Электродные процессы и технология получения тонкодисперсных медных порошков из концентрированных растворов сульфата меди. – Дис. канд. техн. наук. – Алматы: Фонды ДГП ГНПОПЭ «Казмеханобр», 2006. – 22 с.

35 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.

36 Предпатент KZ A 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.

37 А.С. СССР 1708939 SU, С25С 5/02. Способ получения медного порошка/ Усольцева Е.Е., Мурашова И.Б., Помосов А.В., Агафодорова И.И., Дорофеева Н.Д., Можар Л.П., Табатчикова Л.П. – № 4704867/02., заявл. 14.06.1989; опубл. 30.01.1992; Бюл. № 4.

38 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.

39 Кудрявцев Н.Т., Кругликов С.С, Бахчисаранцьян Н.Г. Электроосаждение металлов и сплавов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1961.

40 Внуков А. А., Демченко Е. И. Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанофракций // Вестник ХНАДУ. – 2010. – №51. // Электронная версия на сайте http://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-polucheniya-mednyh-elektroliticheskih-poroshkov-s-povyshennym-soderzhaniem-v-nih-nanofraktsiy Дата обращения к сайту 12.12.2021.

41 Тесакова М.В. Электрохимическое осаждение, физико-химические свойства и практическое применение ультрадисперсных порошков меди и ее оксидов. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. – Иваново: Фонды Института химии растворов РАН, 2008. – 30 с.

42 Дмитриенко В.П. Электрохимический способ получения медного порошка / Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Электрохимические методы в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов» для студентов специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2013.

43 Спирты. // Электронная версия на сайте http://ru.wikipedia.org/wiki/Спирты Дата обращения к сайту 06.02.2022.

44 Байконурова А.О., Усольцева Г.А., Акпанбаев Р.С., Абушахман О. Влияние добавок органических веществ на качество электролитического медного порошка. // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2011. – № 1. – С. 35-39.

45 Шарло Г. Методы аналитической химии (количественный анализ неорганических соединений) – М: Химия, 1965. – 546 с.

46 Лаборатория физико-химических методов исследования // Электронная версия на сайте http://business.rudn.ru Дата обращения к сайту 09.02.2022.

47 Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О. Анодное растворение меди в модельных сульфатных растворах в присутствии этиленгликоля / Труды Международных Сатпаевских чтений – Алматы: КазНИТУ, 2022. – Т. 3. - С. 105-111.

48 Немцев В.Н. Экономический анализ эффективности промышленного предприятия. – Магнитогорск: Наука, 2004.

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

Приложение А

Оттиски публикаций по теме исследований

"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ

12 сәуір 2022 ж.

III Том

ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»

12 апреля 2022 г.

Том III

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN SCIENTIFIC RESEARCH"

12 April 2022

Volume III

Алматы 2022

УДК 001 https://doi.org/10.51301/satb.conf.2022.03
ББК 72
С28

Труды Международной научно-практической конференции «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ».

Шокпаров А.Ж.	–	Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, **председатель**
Бактыгали Ж.К.	–	Директор Департамента науки, **ответственный исполнитель**
Сыздыков А.Х.	–	Директор Института геологии и нефтегазового дела
Рысбеков К.Б.	–	Директор Горно-металлургического института
Ускенбаева Р.К.	–	Директор Института автоматики и информационных технологий
Елемесов К.К.	–	Директор Института энергетики и машиностроения
Куспангалиев Б.У.	–	Директор Института архитектуры и строительства
Амралинова Б.Б.	–	Директор Института управления проектами
Удербаев А.Ж.	–	И.о. директора Института базового образования
Узбаева Б.Ж.	–	Директор Научной библиотеки

«Сәтбаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» = «Сатпаевские чтения – 2022. Тренды современных научных исследований» = "Satbayev conference - 2022. Trends in modern scientific research": Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазНИТУ, 2022.-Том 3.239- с. – Англ., каз., рус.

ISBN 978-601-323-291-1

В сборнике рассматриваются тренды современных научных исследований следующих направлений: Науки о Земле; Актуальные вопросы биотехнологии, химической технологии и защиты окружающей среды; Энергетика и машиностроение; Инновационные технологии в геопространственной инженерии и горном деле; Прогрессивные технологии в ИКТ; Проблемы и перспективы развития архитектуры и строительной инженерии в современных условиях; Управление развитием бизнеса, проектный менеджмент и логистика; Современные тенденции преподавания базовых дисциплин в эпоху цифровой трансформации.

ISBN 978-601-323-291-1
ISBN 978-601-323-292-8
© КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, 2022 г.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

А.Ә. Гайнуллиев, Г.А. Усольцева, А.О. Байконурова
Satbayev University, Казахстан, Алматы
g.ussoltseva@satbayev.university

Аннотация. В данной статье анодного растворения меди в сульфатных электролитах установлено, на процесс анодного растворения влияет концентрация меди в составе электролита. Выявлено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия. Добавка в состав электролита органического спирта этиленгликоля вызывает некоторое снижение активности растворения меди и в то же время приводит к образованию более мелкодисперсного осадка. При увеличении концентрации этиленгликоля характер поляризационных кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока, в результате чего происходит менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами.

Ключевые слова. Анодное растворение, медь, сульфатный электролит, этиленгликоль, потенциодинамические исследования, поляризационные кривые.

Введение. Высокая стоимость многокомпонентных сплавов цветных металлов требует решить задачу их рациональной и комплексной переработки. Проблема рециклинга металлов является актуальной, так как вторичные многокомпонентные сплавы цветных металлов накапливаются не локально, а в мировом масштабе. Кроме того, ухудшение качества природного сырья способствует вовлечению всевозможных металлсодержащих отходов и отработанных металлов и сплавов. Поэтому актуальной и практически значимой задачей является разработка технологий переработки вторичных сплавов цветных металлов с получением концентратов и/или порошков цветных и редких металлов. Одним из методов переработки сплавов цветных металлов, в том числе и медных, может явиться их переработка методом электролиза. В процессе электролиза важными этапами являются анодное растворение и электроосаждение металлов на катоде.

Большинство источников, касающихся переработки медно-никелевых сплавов, предполагают комбинированные технологии, которые включают в себя первоначальный переплав на аноды с последующим их анодным растворением в сульфатных электролитах и гидрометаллургической переработкой электролита, включающей в себя выделение никеля в виде сульфата и регенерацию медного сульфатного электролита [1-3]. Недостатком методов является многоступенчатая очистка медного сульфатного электролита от никеля и выделение никеля не в металлическом виде, а в форме сульфата. Преимущество – возможность извлечения благородных металлов в отдельный продукт.

Другим направлением переработки медно-никелевых сплавов является комбинирование электрохимических и ионообменных методов. Так, например, авторы [4-6] предлагают проводить электролитическое рафинирование меди из анодов, содержащих никель, цинк и другие примеси. Согласно этому способу сначала проводят анодное растворение и электроэкстракцию меди. Переработку электролита после электроосаждения меди и дополнительной очистки от меди проводят с получением никелевого раствора, его выпаривании до концентрации серной кислоты 400-600 г/л, экстракции из упаренного раствора кислоты и возврата реэкстракта, содержащего серную кислоту, в схему электролитического рафинирования меди. Далее никелевый раствор очищают от цинка ионообменными способами и перерабатывают его с получением электролитического никеля.

Основная часть. Целью исследований, представленных в настоящей работе, являлось установление закономерностей анодного растворения меди в сернокислых растворах медного купороса в присутствии органического спирта – этиленгликоля ($C_2H_4(OH)_2$).

Выбор сернокислого медьсодержащего электролита основан на том, что он прост по составу, является достаточно стабильным, высокотехнологичным и дешевым. Кроме того, при его использовании, благодаря способности серной кислоты предупреждать накопление одновалентных ионов меди и предупреждать гидролиз соединений меди, могут применяться высокие плотности тока, что позволяет в конечном итоге получать мелкокристаллические медные порошки с высоким выходом по току.

Медьсодержащий электролит готовили растворением навесок медного купороса в дистиллированной воде с добавлением расчетных количеств серной кислоты и этиленгликоля, выступающего в качестве поверхностно-активного вещества. Поверхностно-активные свойства этиленгликоля могут быть основаны на некоторых его химических свойствах. Так, для спиртов в присутствии серной кислоты при нагревании характерна реакция внутримолекулярной дегидратации:

$$CH_3 - CH_2 - OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O \quad (1)$$

Кроме того, может происходить отщепление атома водорода от спирта в его же молекуле по межмолекулярной реакции дегидратации с образованием простого эфира и воды, например следующим образом:

$$CH_3 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 + H_2O \quad (2)$$

Обе реакции могут отражаться, прежде всего, на электролитической проводимости электролитов и подвижности ионов меди. Кроме того, предполагаем, что в ходе реакций могут происходить изменения поверхностных свойств образующегося медного осадка и, как следствие, изменение структуры образующегося электролитического медного порошка [7].

Определение содержания меди в электролитах проводили путем объемного титрования тиосульфатом натрия в присутствии иодистого калия и крахмала, используемого в качестве индикатора. При изучении влияния этиленгликоля были выбраны следующие его концентрации в составе электролита, г/л: 2; 20; 50.

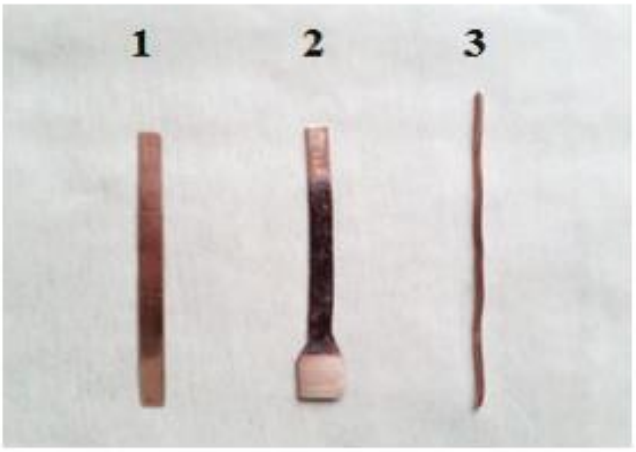
Изучение анодного растворения меди проводили потенциостатическим методом. В качестве электрода сравнения во время анодного растворения использовали медную проволоку диаметром 0,6 мм, запрессованную в пробку и погруженную непосредственно в рабочий раствор. Вспомогательный и рабочий электроды были выполнены в виде пластинок из катодной меди с содержанием меди 99,8 %. К числу основных примесей относились цинк, никель, железо, олово и сера, но их содержание составляло не более 50 г/т.

Для выполнения исследований электроды сначала зачищали наждачной бумагой, затем проводили кратковременное травление (1-2 мин) концентрированной азотной кислотой, после чего их промывали дистиллированной водой, высушивали и покрывали лаком нерабочие поверхности.

Фотография подготовленных к работе электродов приведена на рисунке 1.

В состав установки для проведения потенциодинамических исследований процесса анодного растворения меди (рисунок 2) входили электролитическая ячейка в собранном виде, персональный компьютер со встроенным потенциостатом в комплекте с монитором клавиатурой и мышью.

По окончании процесса электролиза проверяли состояние электродов, производили взвешивание анода (вспомогательного электрода) и записывали наблюдения и результаты в рабочий журнал.



Электроды: 1 – вспомогательный; 2 – рабочий; 3 – сравнения

Рисунок 1 – Медные электроды, используемые для изучения анодного растворения меди

а) *б)*

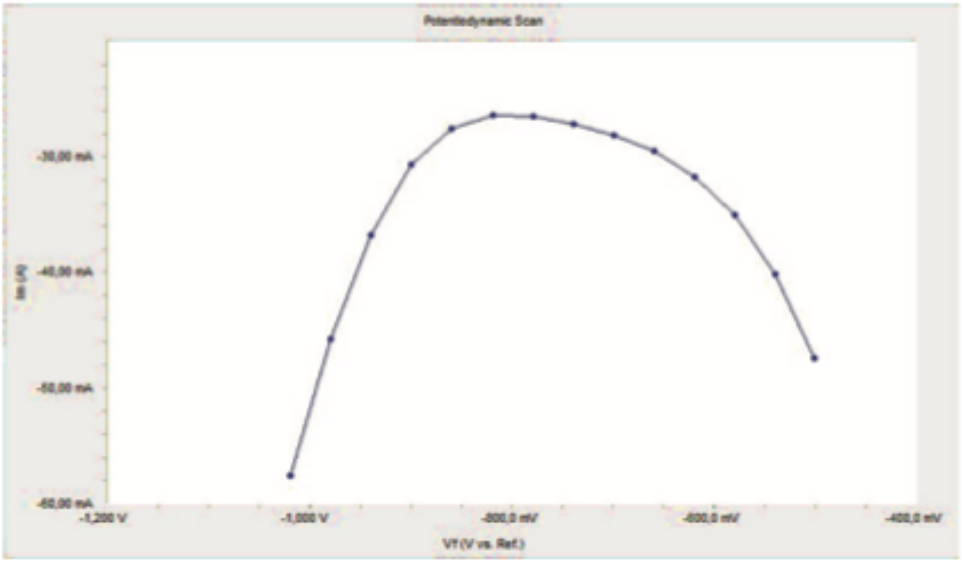
а – собранная электролитическая ячейка; *б* – установка для проведения потенциодинамических исследований анодного растворения меди

Рисунок 2 – Монтаж установки для выполнения потенциодианмических исследований анодного растворения меди

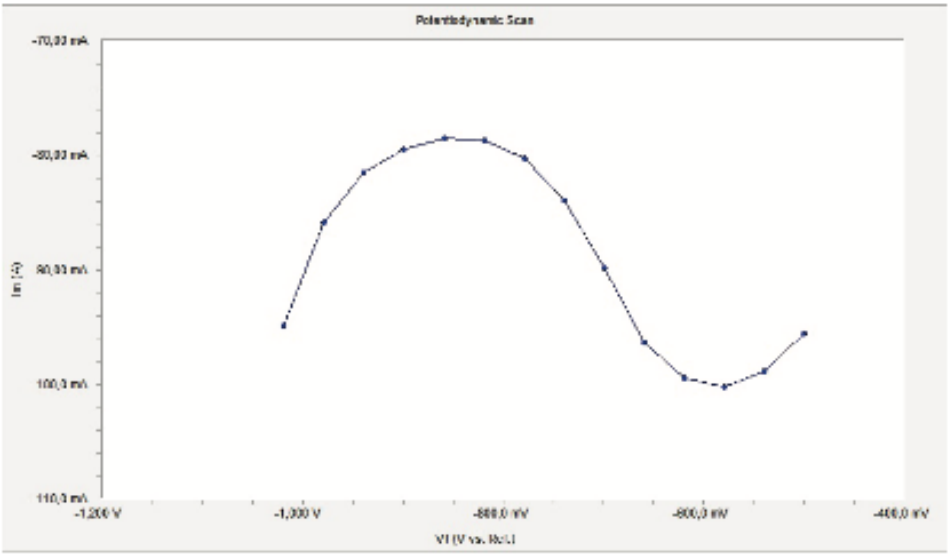
Для того, чтобы оценить влияние этиленгликоля на процесс анодного растворения меди, сначала провели эксперименты без добавления спирта при использовании электролитов следующего состава:

1) 10 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4 и
2) 25 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4.

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 3.



а)



б)

Состав электролита: а - 10 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4; б - 25 г/л Cu, 25 г/л H_2SO_4

Рисунок 3 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сернокислом медьсодержащем электролите

Выбор концентрации серной кислоты основан на литературных сведениях, из которых известно, что кислотность электролита более 20 г/л способствует не только более активному растворению анода, но и сдвигает область образования порошковой меди в сторону меньших ее концентраций в составе электролита.

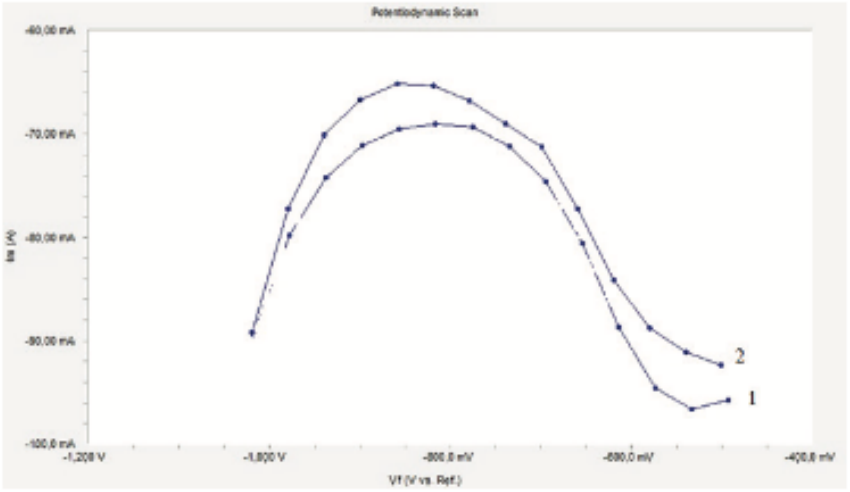
Замечено, что на степень растворения анода в единицу времени влияет концентрация меди. Отмечено, что при концентрации меди в электролите 10 г/л образуется медный порошок, а при концентрации меди в электролите 25 г/л происходит образование медного покрытия.

Обобщенные данные потенциодинамических исследований анодного растворения меди из вышеуказанных электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди из сульфатного электролита

Состав электролита (Cu + H_2SO_4), г/л	I_a, мА		V_a, мВ		m_a, г		Δm_a, г
	макс.	мин.	при $I_{макс.}$	при $I_{мин.}$	нач.	кон.	
10 + 25	57,58	26,41	1019,00	819,3	0,9864	0,9859	0,0005
25 + 25	100,20	78,76	579,30	859,2	0,9773	0,9763	0,0010

Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в присутствии этиленгликоля выполняли для электролита с содержанием меди и серной кислоты 25 г/л. Результаты исследований по влиянию добавки в состав электролита этиленгликоля представлены на рисунке 4 и в таблице 2.



Состав электролитов:
1 – 25 г/л Cu + 25 г/л H_2SO_4 + 2 г/л этиленгликоль;
2 – 25 г/л Cu + 25 г/л H_2SO_4 + 50 г/л этиленгликоль

Рисунок 4 – Потенциодинамические исследования анодного растворения меди в сульфатном электролите с добавкой этиленгликоля

Как видно из рисунка 4, при увеличении концентрации этиленгликоля характер кривых не меняется, но происходит их смещение при равных потенциалах в сторону меньшей силы токов, что может вызывать менее активное растворение меди на аноде и больший выход металла на катоде, что подтвердилось полученными результатами (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты потенциодинамических исследований анодного растворения меди в сульфатном электролите состава 25 г/л Cu и 25 г/л H_2SO_4 с добавкой этиленгликоля

Концентрация этиленгликоля, г/л	I_a, мА		V_a, мВ		m_a, г		Δm_a, г
	макс.	мин.	при $I_{макс.}$	при $I_{мин.}$	нач.	кон.	
0	100,2	78,54	579,3	859,2	0,9773	0,9763	0,0010
2	96,0	68,0	539,4	819,4	0,9254	0,9250	0,0004
20	97,0	70,0	499,4	859,3	0,9250	0,9230	0,0020
50	92,0	65,0	500,4	859,2	0,9230	0,9225	0,0005

Выводы. Как следует из приведенных исследований и анализа литературных данных, на степень анодного растворения влияет ряд факторов: концентрация серной кислоты и меди в составе электролита, плотность тока, наличие перемешивания, температура электролиза и наличие в составе электролита поверхностно-активных веществ, к которым относится большинство органических соединений. В ходе исследований установлено, что на процесс анодного растворения меди оказывает значительное влияние добавка этеленгликоля. В частности, потенциодинамические исследования показали, что при увеличении концентрации этиленгликоля происходит смещение поляризационных кривых при равных потенциалах в сторону меньшей силы тока. Количественно это выражено в повышении выхода меди по току и измельчению получаемого осадка. Влияние концентрации меди выражено более явно: при содержании меди в составе электролита 25 г/л образовывалось медное покрытие, а не медный порошок.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. RU2434065 (РФ). Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. / Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглод, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.В. Мамяченков, В.Г. Лобанов. Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010. Опубл. 20.11.2010, Бюл. №32.

[2] Пат. RU2237750 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди и никеля из медно-никелевых сплавов. / Н.М. Теляков, Д.В. Горленков, Л.М. Шалыгин, Э.Ю. Степанова, А.Н. Теляков, О.В. Романова. Заявлено 29.04.2003. Опубл. 10.10.2004. – Электронный ресурс на сайте: http://www.freepatent.ru/patents/2237750

[3] Пат. RU2232913 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / А.А. Рюмин, О.И. Скирда, Н.А. Ладин, Г.Н. Дылько, А.Н. Логойко. Заявлено 14.01.2003. Опубл. 10.08.2004. – Электронный ресурс на сайте: http://www.freepatent.ru/patents/2233913

[4] Пат. RU2152459 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / Г.П. Мироевский, К.А. Демидов, И.Г. Ермаков, А.Н. Голов, О.А. Хомченко, И.О. Попов, М.А. Шкодин. Заявлено 16.12.1999. Опубл. 10.07.2000. – Электронный ресурс на сайте: http://www.freepatent.ru/patents/2152459

[5] Горленков Д.В. Разработка технологии растворения медно-никелевых анодов, содержащих драгоценные металлы, при высоких плотностях тока. / Дисс. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2009.

[6] Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Металлургические технологии и экология». – СПб.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. – С. 81-84.

[7] Спирты. Свойства спиртов. Получение спиртов. // Электронная версия на сайте http://www.kristallikov.net/page44.html

Мыс үлгісін сульфатты ерітінділерде этиленгликольдің қатысуымен анодты еруі

А.Ә. Гайнуллиев, Г.А. Усольцева, А.О. Байконурова
Satbayev University, Казахстан, Алматы

Аңдатпа. Сульфатты электролиттердегі Мыстың анодты еруін зерттеу барысында электролит құрамындағы мыстың концентрациясы анодты еру процесіне әсер ететіні анықталды. Электролиттегі мыс концентрациясы 10 г/л болған кезде мыс ұнтағы пайда болады, ал электролиттегі мыс концентрациясы 25 г/л болған кезде мыс жабыны пайда болады. Электролит құрамына этиленгликоль органикалық спиртінің қосылуы Мыстың еру белсенділігінің біршама төмендеуін тудырады және сонымен бірге ұсақ дисперсті тұнба түзуге әкеледі. Этиленгликоль концентрациясының жоғарылауымен поляризациялық қисықтардың табиғаты өзгермейді, бірақ олардың ығысуы тең потенциалдарда аз ток күшіне қарай жүреді, нәтижесінде анодта Мыстың аз белсенді еруі және катодта металдың көбірек шығуы орын алады, бұл алынған нәтижелермен расталды.

Негізгі сөздер. Анодты еру, мыс, сульфатты электролит, этиленгликоль, потенциодинамикалық зерттеулер, поляризация қисықтары.

Anodic dissolution of copper in model sulfate solutions in the presence of ethylene glycol

A.A. Gaynulliev, G.A. Ussoltseva, A.O. Baikonurova
Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

Abstract. In the course of studies of anodic dissolution of copper in sulfate electrolytes it was found that the concentration of copper in the electrolyte affects the process of anodic dissolution. It was found that at copper concentration in the electrolyte of 10 g/l copper powder is formed, while at copper concentration in the electrolyte of 25 g/l copper coating is formed. Addition of ethylene glycol organic alcohol to the electrolyte causes a slight decrease in the dissolution activity of copper and at the same time leads to the formation of a more finely dispersed precipitate. By increasing the concentration of ethylene glycol the character of polarization curves does not change but they are shifted at equal potentials towards a lower current strength resulting in less active dissolution of copper at the anode and a higher yield of metal at the cathode which was confirmed by the obtained results.

Keywords. Anodic dissolution, copper, sulfate electrolyte, ethylene glycol, potentiodynamic studies, polarization curves.

Масько О.Н.
АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ..... 80
Тойшыбек А. М., Байгенженов О. С., Алтмышбаева А.Ж.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ..... 84
Зейлгабиденова Д.М., Усольцева Г.А. , Сұлтанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S»..... 90
Ескалина К.Т., Коныратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.
ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ. 95
Ерсайынова А.А., Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Усольцева Г.А.
ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА..... 99
Гайнуллиев А.Д., Усольцева Г.А. , Байконурова А.О.
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 105
Гайнуллиев А.Д., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 112
Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.
ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ..... 119
Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ... 124
Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ..... 129
Токаревич М., Грондзка-Далке М.
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ALXCRCOFENI С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ..... 134
Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдігали Ә.Қ.
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ..... 139
Меркибаев Е.С., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.
ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ..... 144
Есиркегенов М.И., Мұқангалиева А.Ө., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A.
ВЛИЯНИЕ КРАДООБРОЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ..... 147
Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Султанбаева А. Б., Калышев А.К., Тулегенов А.С.
ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ..... 152
Абдуахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С. Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.
ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ..... 158
Холикулов Д.Б., Ахмаджонов У.М., Эрназаров М., Шарипов Х.Т.
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК 164
Тастанова А.Е., Куздеев Е.И.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА И ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЦЕВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ..... 170